NACHWEIS VON ^{39}AR

IN ATMOSPHÄRISCHEM ARGON

UND WEITERE GRUNDLAGEN ZU EINER

DATIERUNGSMETHODE MIT DIESEM ISOTOP

INAUGURALDISSERTATION

der

philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

LOOSLI HEINZ HUGO

von Sumiswald und Basel

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Grund des Gutachtens von Herrn Prof.Dr. H.Oeschger
und auf Antrag von Herrn Prof.Dr. J. Geiss angenommen.

Bern, den 22. Feb. 1968

Der Dekan:

Prof.Dr. M.Lüscher

Hausdruckerei Institut für exakte Wissenschaften
der Universität Bern, 1968

NACHWEIS VON ^{39}AR

IN ATMOSPHÄRISCHEM ARGON

UND WEITERE GRUNDLAGEN ZU EINER

DATIERUNGSMETHODE MIT DIESEM ISOTOP

INAUGURALDISSERTATION

der

philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

LOOSLI HEINZ HUGO

von Sumiswald und Basel

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Grund des Gutachtens von Herrn Prof.Dr. H.Oeschger und auf Antrag von Herrn Prof.Dr. J. Geiss angenommen.

Bern, den 22. Feb. 1968

Der Dekan:

M. Lüscher

Prof.Dr. M.Lüscher

Hausdruckerei Institut für exakte Wissenschaften

der Universität Bern, 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

1. Gewinnung von ^{40}Ar-Nulleffektgas

1.1. Problemstellung 3

1.2. Durchführung der Ar-Abtrennung 5

1.3. Ergebnisse der Rektifikation 7

2. Aufbau der Zählapparatur

2.1. Problemstellung 9

2.2. Anordnung der Zähler und der Abschirmung 11

2.3. Konstruktion und Charakteristiken von Zählrohr, Sperrohr und flachen Sperrzählern 14

2.4. Eigenaktivität verschiedener Abschirmmaterialien 19

2.5. Elektronik 21

3. Messungen

3.1. Zähleigenschaften des 1-lt-Plexiglasrohres 24

3.2. ^{85}Kr-Spektrum 37

3.3. Messung der atmosphärischen ^{39}Ar-Aktivität und von modernem Argon verschiedener Jahrgänge 40

3.4. Diskussion der Messungen 51

4. Ausblick auf mögliche Anwendungen der ^{39}Ar-Methode 56

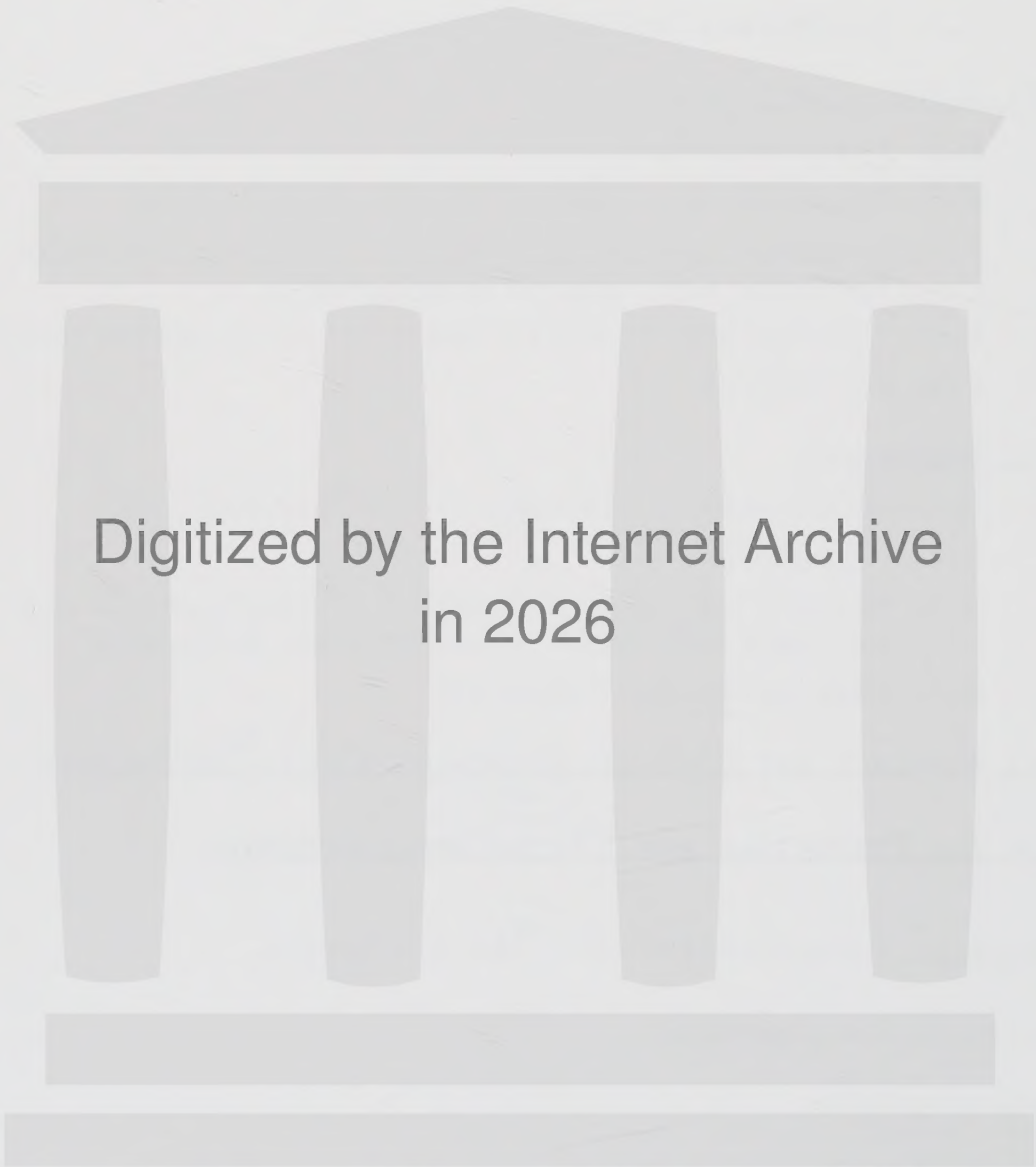
5. Zur Produktion von ^{39}Ar in der Atmosphäre 60

Anhang: Rektifikation von ^{40}Ar aus Erdgas 68

Literaturverzeichnis 80

Verdankungen 87

Lebenslauf 89


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0039

Einleitung

In verschiedenen Publikationen (z.B.: Lal 1963; Lal und Peters 1967) wird erwähnt, dass sich der Nachweis von ^{39}Ar in atmosphärischem Argon besonders lohnen würde. Da nämlich die Halbwertszeit von 265 a dieses β-Strahlers zwischen den Halbwertszeiten von Tritium (12,3 a) und ^{14}C (5 600 a) und ev. ^{32}Si (ca. 500 a) liegt, könnte mit ^{39}Ar für gewisse Probleme in Ozeanographie, Hydrologie und Glaziologie eine neue, ergänzende Datierungsmethode geschaffen werden. Der Nachweis der von Rama *) (1963) abgeschätzten Aktivität von nur 0,05 dpm/lt Argon liegt an der Grenze der Zähltechnik.

Zum Nachweis dieses Argonisotops mussten

1) ein Nulleffektgas ohne ^{39}Ar-Aktivität gefunden werden und
2) die Zähltechnik für schwache Aktivitäten verbessert werden.

Während seines kurzen Besuches in Bern im Jahre 1963 begann Rama mit der Abtrennung von Argon aus Erdgas zur Gewinnung des Nulleffektgases. Da seine Bemühungen keine genügende Anreicherung ergaben, musste ich nach der Uebernahme dieser Arbeit die Wahl der Abtrennungsmethode neu prüfen und anschliessend einige Liter ^{40}Ar gewinnen.

Eine Verbesserung der Zähltechnik für schwache Aktivitäten musste vor allem mit den beiden folgenden Voraussetzungen erreicht werden

a) Die Ausbeute ist möglichst gross zu halten, da nur einige Liter des Nulleffektgases für den Vergleich mit modernem Argon zur Verfügung stehen.

b) Der Nulleffekt muss möglichst niedrig sein, damit die erreichte Genauigkeit nicht nur den Nachweis von ^{39}Ar erlaubt, sondern damit zugleich eine neue Datierungs-

---

*) Dr. Rama, Institut of Fundamental Research, Bombay, Indien

methode gefunden werden kann. Bei der Wahl der Konstruktions- und Abschirmmaterialien ist besonders zu berücksichtigen, dass Argon als Zählgas auf β-Verunreinigungen der Materialien sehr empfindlich ist.

Zur Begründung einer Datierungsmethode mit ^{39}Ar gehörte auch eine Untersuchung der Frage,ob Kernexplosionen und Reaktoren zusätzlich ^{39}Ar erzeugt haben. Eine Diskussion der Anwendungsmöglichkeiten für Datierungen schloss sich daran an. Ferner hatte ich zu untersuchen, welche Reaktionen der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre zur Erzeugung von ^{39}Ar führen und hatte die so erwartete Aktivität mit den Resultaten der Messungen zu vergleichen.

1. Gewinnung von ^{40}Ar-Nulleffektgas

1.1. Problemstellung

Lal und Rama (siehe Fussnote Seite 1) haben vorgeschlagen, das zum Nachweis von ^{39}Ar benötigte Nulleffektgas, welches keine ^{39}Ar-Aktivität enthalten darf, durch Abtrennung von ^{40}Ar aus Erdgas zu gewinnen. Das durch Rama besorgte Erdgas entstammt einer Erdgasquelle in New Mexico, USA, trägt die Bezeichnung Navajo C-1 und stammt aus einer Tiefe von 1900 Metern. Nach Zartmann et al. (1961) weist dieses Argon ca. 100 Mal weniger ^{36}Ar auf als Luftargon, so dass anzunehmen ist, dass praktisch das gesamte Argon aus dem ^{40}K-β-Zerfall im Erdinnern entstanden ist. Somit ist dieses Argon frei von ^{39}Ar, welches in der Atmosphäre entsteht (siehe Seite51), und kann als Nulleffektgas verwendet werden.

In Tabelle 1 sind die massenspektrometrisch bestimmte Zusammensetzung (Bureau of Mines, 1961), die Siedepunkte und Schmelzpunkte der Bestandteile aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Erdgases

Zusammensetzung	Siedepunkte	Schmelzpunkte
43,2 % N_2	-195,8 °C 77°K	-210°C
37,4 % CH_4	-161,4 °C 112°K	-184°C
3,9 % C_2H_6	- 88,7 °C 184°K	-172°C
2,8 % C_3H_8	- 42 °C 231°K	-187°C
1,5 % C_4H_{10} und	höhere Kohlenw.st.	
6,4 % He	-269 °C 4°K	-272°C
4,0 % CO_2	- 78,5 °C 195°K	- 57°C
0,5 % Ar	-186 °C 87°K	-189°C
0,1 % O_2	-182,96°C 90°K	-219°C
0,0 % H_2	-252,8 °C 20°K	-259°C

Zur Abtrennung des Argons aus dem Erdgas wählten wir die Me-

thode der Rektifikation, weil sie einer chemischen Methode gegenüber folgende Vorteile aufwies:

- Es war keine Verunreinigung durch Chemikalien zu befürchten. Dies hätte zu einer Erhöhung der Radioaktivität oder zu einer Aenderung der Zähleigenschaften des Gases führen können.
- Da in der grossen Rektifikationskolonne ständig Ueberdruck herrschte, bestand hier die Gefahr der Kontamination durch Luft-Argon nicht.
- Da anfänglich nur 1600 lt Erdgas zur Verfügung standen, waren die geringen Verluste an Argon ein Vorteil.
- Die ganze Glasapparatur konnte auf Hochvakuum gebracht werden, bevor Erdgas einströmte.

Wir entschieden uns auch für diese Methode, weil die Apparatur zur Rektifikation zum grossen Teil im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich schon bestand und benutzt werden konnte. Die benötigten Mengen an flüssigem N_2 und H_2 konnten im PCI Zürich selbst hergestellt werden. Erfahrungen mit Rektifikationen standen zur Verfügung und Herr Dr. W. Meier war bereit, während 5 Monaten mit Rat und Tat die Arbeit zu fördern. Ausserdem durften wir hier auch ein Massenspektrometer und einen Gaschromatograph benutzen, so dass laufend während der Abtrennungsarbeiten Kontrollmessungen vorgenommen werden konnten. Insbesondere wurde aus dem Verhältnis $^{36}Ar/^{40}Ar$ das Vorhandensein von Luftargon ausgeschlossen.

Die in den beiden folgenden Abschnitten und im Anhang beschriebene Apparatur und das dort erwähnte Vorgehen gestatteten, einige Liter ^{40}Ar zu gewinnen. Die hauptsächlichen Schwierigkeiten waren die folgenden

1. Wie kann eine Verstopfung der Kolonnen durch das in den Füllkörpern fest werdende CO_2 und die höheren Kohlenwasserstoffe verhindert werden?
2. Unter welchen Bedingungen kann verhindert werden, dass

zuviel Ar im abzutrennenden CO_2 und in den höheren Kohlenwasserstoffen gelöst bleibt?

3. Wie kann das als Puffer über Kühlfallen wirkende He ohne Ar-Verluste beseitigt werden?
4. Unter welchen Bedingungen trennen die Kolonnen N_2 von Ar und Ar von CH_4?
5. Welches ist die optimale Arbeitseinteilung, so dass in der zur Verfügung stehenden Zeit mindestens 6 lt ^{40}Ar gewonnen werden können?
6. Kann mit den Kolonnen genügend Ar auf über 99 % angereichert werden?

1.2. Durchführung der Ar-Abtrennung

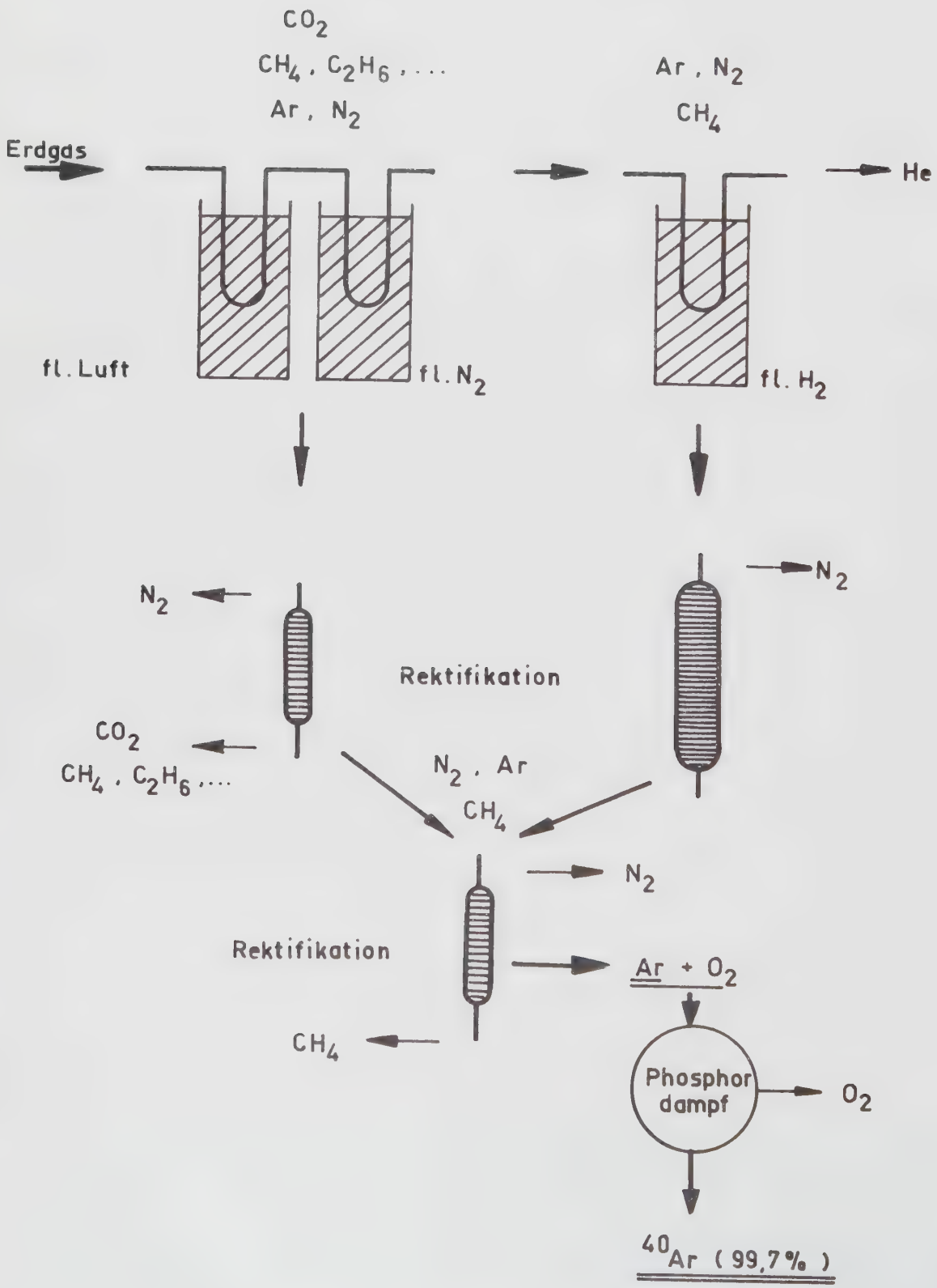
Im Anhang sind genau beschrieben:

- die verwendete Apparatur
- die Betriebsdaten des Gaschromatographen
- die Arbeit mit der kleinen und der grossen Rektifikationskolonne
- die Anreicherung von ^{40}Ar auf über 99 %
- die Entfernung von O_2 aus dem Argon

In Figur 1 sind die Arbeitsschritte für die Abtrennung von Ar aus Erdgas schematisch dargestellt:

- In den beiden ersten Kühlfallen mit flüssiger Luft und flüssigem N_2 werden vor allem Kohlenwasserstoffe und CO_2, aber auch viel Ar und N_2 und sogar Spuren von He aufgefangen.
- Die 3. Kühlfalle mit flüssigem H_2 hält den Rest Ar, N_2 und CH_4 und Spuren He zurück.
- He kann ohne grosse Verluste an Argon abgepumpt werden.
- Die Rückstände in den Kühlfallen werden parallel in der kleinen und grossen Rektifikationskolonne aufgearbeitet. Aus der ersten werden v.a. CO_2 und Kohlenwasserstoffe, aus der zweiten v.a. N_2 entfernt.
- Bei der Endanreicherung können aus dem Gemisch N_2, Ar,

Figur 1 : Abtrennung von ^{40}Ar aus Erdgas



O_2 und CH_4 als Mittelfraktion Ar + O_2 abgetrennt werden.
- Mit Dampf von weissem Phosphor wird der Sauerstoff entfernt und das Argon bleibt zu 99,7 % angereichert zurück.

1.3. Ergebnisse der Rektifikation

Aus ca. 560 lt NTP Erdgas wurden zuerst ca. 2,8 lt ^{40}Ar (= Probe A) und später aus 510 lt Erdgas 2,7 lt ^{40}Ar (= Probe B) gewonnen. Während der Aufarbeitung, die mit den Vorarbeiten 5 Monate dauerte, gingen höchstens 0,5 lt Ar verloren. In Tabelle 2 sind die massenspektrometrischen Analysen der von O_2 gereinigten Proben A und B und zum Vergleich von Luftargon, das im Jahre 1961 gewonnen wurde, zusammengestellt.

Tabelle 2: Massenspektrometrische Analyse der durch Rektifikation erhaltenen Erdgas-Ar-Proben verglichen mit Argon aus der Luft (Als Beispiele sind für Probe B die absoluten Fehler angegeben)

Komponente	Erdgasargon Probe A	Probe B	Luftargon (1961)
^{40}Ar	99;8 %	99,6 % ± 0,1 %	99,4 %
^{36}Ar	0,0034 %	0,0048 % ± 0,002 %	0,35 %
^{38}Ar	0,00085 %	≤ 0,0011 %	0,064 %
N_2	0,120 %	0,264 % ± 0,007 %	0,136 %
O_2	0,010 %	0,045 % ± 0,003 %	0,034 %
CO_2	-	0,009 % ± 0,003 %	-
CH_4	≤ 0,005 %	0,098 % ± 0,003 %	-
C_2H_6	≤ 0,020 %	0,023 % ± 0,002 %	-

Die in Abschnitt 1.1. als Vorteil aufgeführte Sauberkeit der Rektifikationsmethode findet sich in diesen Resultaten bestätigt: Aus dem Verhältnis ^{36}Ar : ^{40}Ar = 1 : 24 300 folgt, dass höchstens 1,2 % Luftargon in den Proben A und B enthalten sind. Da nach Zartman et al. (1961) im Erdgasargon selbst be-

reits ein Verhältnis $^{36}Ar : {}^{40}Ar = 1 : 29\,100$ gemessen wurde, ist während der Aufarbeitung höchstens eine Verunreinigung mit 2 °/oo Luftargon eingetreten, was bezüglich einer ^{39}Ar-Aktivität völlig vernachlässigbar ist.

Der Gehalt an N_2 und O_2 ist im Argon aus Erdgas ähnlich wie im modernen Ar und sollte nach Wahlen (1965) die Zähleigenschaften eines Proportionalrohres nicht wesentlich stören. Eine ^{14}C-Aktivität von den 0,08 % C-haltigen Beimischungen oder eine T-Aktivität ist infolge der Herkunft des Erdgases nicht zu befürchten.

2. Aufbau der Zählapparatur

2.1. Problemstellung

Mit einem 2,5 lt-Oeschger-Folienrohr, wie sie z.B. für ^{14}C-Datierungen im Labor oft verwendet werden (Oeschger, 1963) konnten mit verschiedenen Argon-Füllungen und in verschiedenen Abschirmungen Vorversuche gemacht werden, um die messtechnischen Probleme kennen zu lernen, bevor eine neue Zählapparatur für den ^{39}Ar-Nachweis aufgebaut wurde. Aus diesen Voruntersuchungen der Zählausbeute, des Nulleffektes und der Messicherheit folgten Richtlinien zur Konstruktion und Anordnung der Zähler und zur Verwendung von Abschirmmaterialien. Einige dieser Ueberlegungen sollen kurz erwähnt werden.

Die Zählausbeute muss möglichst gross sein, weil nur 6 lt Argon aus Erdgas für den Vergleich mit modernem Argon zur Verfügung stehen (siehe Abschnitt 1.3.). Die Ausbeute einer 6-lt-Probe ist aber in einem Oeschger-Rohr mit eingebautem Sperrvolumen nicht nur deswegen schlecht, weil ca. 40 % des Gases in dieses Aussenvolumen eingefüllt werden muss und damit für den Zähleffekt verloren geht, sondern auch, weil selbst bei hohen Fülldrucken ein grosser Teil der 0,56 MeV-β-Teilchen vom Zählvolumen her die Folie (z.B. 7 mg/cm^2) durchdringen und einen Sperrimpuls auslösen können. Gemessene Zählverluste bei 14,10 und 5 at Fülldruck (Ar + 5 % CH_4) sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei dieser Füllung eine konstante spezifische Aktivität ^{85}Kr beigefügt wurde. ^{85}Kr mit einer β-Energie von 0,67 MeV eignet sich sehr gut als Ersatz von ^{39}Ar, weil beide Spektren ähnlich aussehen (Brosi et al. 1950). Gemessene Verhältnisse zwischen der Anzahl Teilchen, die vom Zählvolumen her das Sperrvolumen erreichen und der Anzahl Teilchen, die von aussen her die Folie nach innen durchdringen, erlauben die erwähnte Angabe der Zählverluste. Diese Verringerung der Zählrate, welche viel grösser ist als die Totzeitverluste von ca. 2 $^0/_{00}$, stimmt gut mit abgeschätzten Werten überein. Diese Abschätzungen stützen sich auf

Tabelle 3: Zählverluste von ^{85}Kr, indem β-Teilchen vom innern Zählvolumen die Folie von 7 mg/cm^2 durchdringen und einen Sperrimpuls auslösen.

Druck (Ar + 5 % CH_4)	14 at	10 at	5 at
Zählverluste gemessen	18 % $\pm$ 6 %	22 % $\pm$ 5 %	37 % $\pm$ 5 %
Berechnete Zählverl.	21,5 %	26 %	37 %

die Angaben von Curran (1958) über die Absorption von Strahlung in einem Zylindervolumen, in welchem die Aktivität gleichmässig verteilt ist, und auf die in Siegbahn (1965) angegebenen Massenschwächungskoeffizienten für β-Strahlen. Die Verwendung einer 4 - 5 Mal dickeren Folie als Anpassung an die relativ hohe β-Energie würde wohl diese Zählverluste auf ca. 7 % reduzieren; aber sie würde den Nulleffekt fast um gleich viel erhöhen wie es der Fall ist, wenn Zähl- und Sperrvolumen zu zwei getrennten Zählern gemacht werden. Neben der wesentlichen Verbesserung der Ausbeute hat diese Rückkehr zu 2 unabhängigen Zählern für unser Problem noch weitere Vorteile:

- Kopplungen, die zwischen Zählimpulsen und Sperrimpulsen der Oeschger-Rohre beobachtet wurden und die vermutlich im beschränkten Proportionalitätsgebiet gewisser Ar-Füllungen auftreten, werden vermieden.
- Die Grösse des neuen Zählrohres kann entsprechend der Probenmenge von 6 lt Gas so gewählt werden, dass bei einigen at Ueberdruck gezählt werden kann. Höhere Drucke aber verbessern die Zählbedingungen: die Plateaus werden länger und ihre Steilheit nimmt ab.
- Bei der Konstruktion dieses innern Zählrohres können allgemeine Erfahrungen der low-level Technik verwendet werden: das Rohr soll an den Enden so konstruiert sein, dass störende Endeffekte reduziert werden; die verwendeten Zählrohrmaterialien sollen radioaktiv sauber sein; die Möglichkeit, mit externen Quellen Absoluteichungen vorzunehmen, soll ohne Verwendung eines Fensters bestehen.

Voruntersuchungen des Nulleffekts von Ar-Füllungen in einem Oeschger-Rohr bestätigen die Vermutung, dass Argonfüllungen gegenüber γ-Aktivitäten der Abschirmmaterialien sehr empfindlich sind. Einige Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Der niedrigste Wert von 3,3 cpm reicht für die Begründung einer neuen Datierungsmethode mit ^{39}Ar nicht aus, da in einem dickwandigen Zählrohr mit 6 lt Füllung ein höherer Nulleffekt zu erwarten wäre. Aus der Tabelle 4 ist aber ersichtlich, dass sich der Aufbau einer neuen Abschirmung nur lohnt, wenn Materialien gefunden werden, deren Eigenaktivität äusserst gering ist.

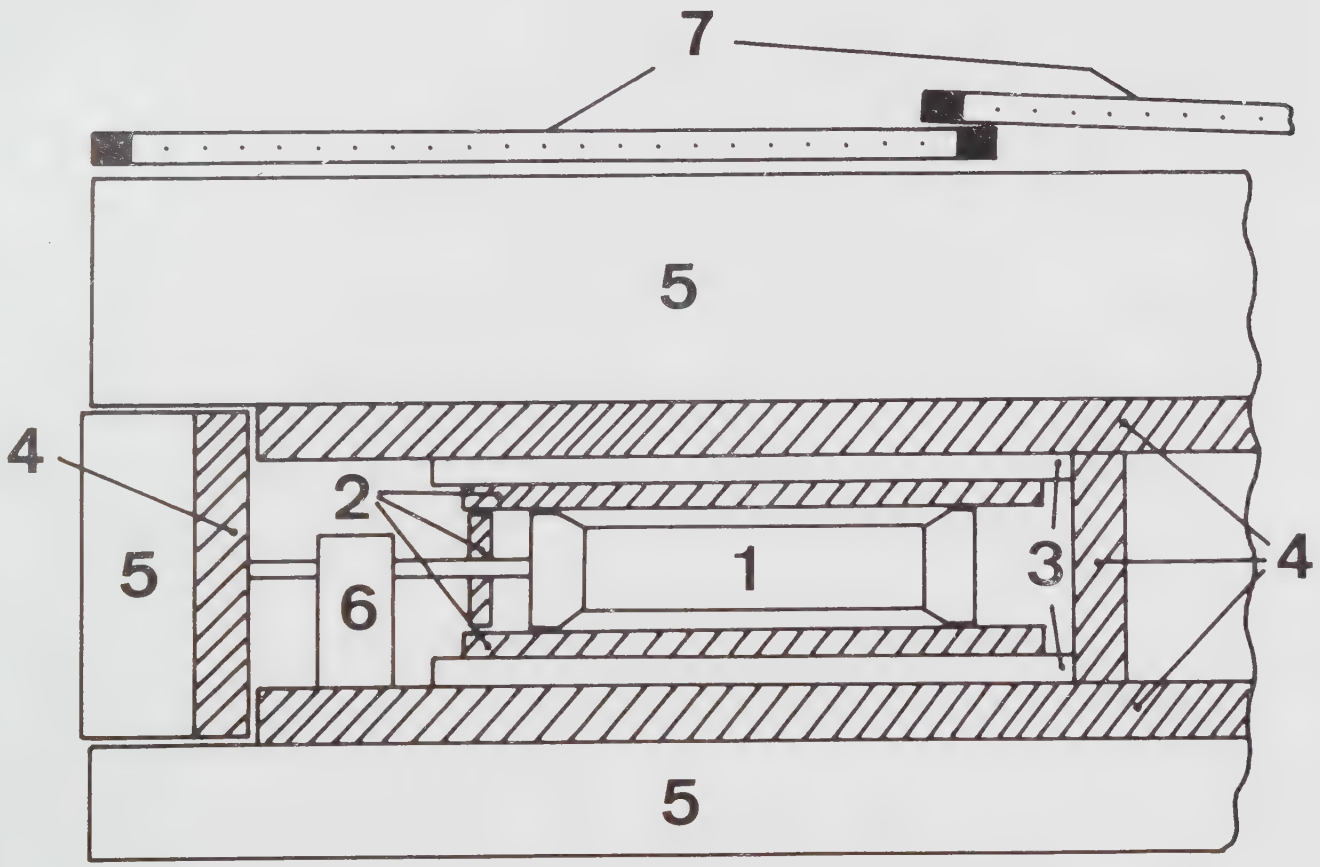
Tabelle 4: Voruntersuchungen des Nulleffektes einer Ar-Füllung in einem Oeschger-Rohr in verschiedenen Abschirmungen.

Abschirmung im Labor (160 cm Beton)	Füllung	Druck	Zählrate total	Nulleffekt
150 g/cm^2 Fe + 20 cm Paraffin + 56 g/cm^2 Pb	Ar	15 at	213 cpm	9,4 cpm
	Ar	3 at	209 cpm	3,3 cpm
	C_2H_4	500 Torr	209 cpm	1,7 cpm
350 g/cm^2 Cu	Ar	15 at	238 cpm	38 cpm
	Ar	3 at	209 cpm	8,9 cpm

2.2 Anordnung der Zähler und der Abschirmung

Als Hauptzählrohr wird entsprechend den Richtlinien in Abschnitt 2.1. ein 1-lt-Plexiglasrohr verwendet. Es befindet sich in einem 2 cm dicken Bleizylinder aus der radioaktiv saubersten Qualität (siehe Seite20). Dieser Bleizylinder liegt im Innern des Sperrohres, welches ebenfalls aus Plexiglas konstruiert wurde. Die darum herum angeordnete Bleiabschirmung weist zu innerst eine Schicht von 5 cm Dicke der besten Qualität auf, während für die restlichen 15 - 20 cm Boliden-Blei verwendet wurde. Es war geplant, auf 5 Seiten der Abschirmung flache Sperrzähler anzubringen; aus Zeitgründen wurden dann allerdings die Messungen nur mit 2 fl

Figur 2 : Anordnung der Zähler und der Abschirmung (schematisch)



1 : 1-lt-Zählrohr aus Plexiglas

2 : 2 cm Altblei

3 : Sperrohr

4 : 5 cm Altblei

5 : 10 bis 20 cm Boliden Blei

6 : Vorverstärker und Siebung Hochspannung

7 : flache Sperrzähler

chen Sperrzählern auf dem Dach der Abschirmung durchgeführt. Diese Anordnung ist in Figur 2 schematisch dargestellt; die Charakteristiken der verschiedenen Zähler werden in Abschnitt 2.3. beschrieben.

Mit dieser Anordnung soll auf mehrfache Weise versucht werden, den Nulleffekt niedrig zu halten, indem v.a. möglichst alle Teilchen der kosmischen Strahlung und die in der Abschirmung durch sie erzeugten Sekundärstrahlen gesperrt werden. Diese Aufgabe erfüllen neben dem Sperrohr die flachen Zähler und die 2 cm Blei zwischen Zähl- und Sperrohr. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, vermögen diese 2 cm sauberes Blei eine wesentliche Nulleffektsreduktion zu erzielen, indem im Blei die Eigenaktivität des Sperrohres und Sekundärteilchen, die in der Abschirmung erzeugt werden, reduziert werden.

Tabelle 5: Nulleffektsverringerung mit Hilfe verschiedener Zähler und durch Blei zwischen Zähl- und Sperrohr. Das 1-lt-Zählrohr ist mit 4000 Torr modernem Argon mit 2 % CH_4 gefüllt.

Nr. der Absch.	Abschirmung und Sperrzähler	Zählrate $\geq$ 30 keV
1	160 cm Beton + 25 cm Blei	121 cpm
2	wie 1; + Plexiglassperrohr	2,2 cpm
3	wie 2; + 2 cm Blei zwischen Zähl- und Sperrohr	1,7 cpm
4	wie 2; + 1 flacher Zähler auf dem Dach der Abschirmung	1,9 cpm
5	wie 3; + 1 flacher Zähler auf Abschirmung	1,5 cpm
6	wie 3; + 1 flacher Sperrzähler vor dem Tor der Abschirmung	1,6 cpm
7	wie 3; + 1 flacher Zähler seitlich der Abschirmung	1,6 cpm
8	wie 1; + 2 flache Zähler auf der Abschirmung	85 cpm

Weil wir zu Beginn der Aufbauarbeiten die Eigenaktivität des innersten Bleizylinders nicht kannten und weil ferner 2 cm

Blei höherenergetische γ-Strahlung aus der Abschirmung (z.B. Bremsstrahlung der μ) oder die durch die kosmische Strahlung erzeugten Neutronen nicht genügend schwächen, schien es uns sicherer, diese Wirkung des Bleizylinders durch die flachen Sperrzähler zu ergänzen. Auf der anderen Seite genügen diese Sperrzähler allein auch nicht, da ihre Geometrie und die Totzeitverluste nicht erlauben, ausreichend viele Sekundärteilchen zu erfassen. Die zufälligen Koinzidenzen zwischen Impulsen der flachen Zähler und Impulsen des Zählrohres dagegen betragen weniger als 1,5 $^{o}/_{oo}$. Solche mehrfachen Anstrengungen, um möglichst alle Ereignisse der kosmischen Strahlung zu eliminieren, lohnen sich nur für spezielle Probleme der low-level Technik. Wie ja auch aus Tabelle 5 ersichtlich ist, eliminiert das Plexiglassperrohr allein schon die meisten Impulse, was für Routinemessungen meist genügt.

2.3. Konstruktion und Charakteristiken von Zählrohr, Sperrrohr und flachen Sperrzählern

Zum 1-lt-Plexiglaszählrohr

Als Material wurde Plexiglas gewählt, weil es leicht bearbeitet werden kann, weil seine radioaktive Sauberkeit bekannt ist und weil externe Röntgenstrahlen bis ca. 15 keV ohne grosse Schwächung die 5 mm dicke Wand durchdringen können. Diese Wandstärke erlaubt andererseits einen Fülldruck bis 6 at.

Die Konstruktion eines Zählrohrendes ist in Figur 3 gezeichnet und in der Legende dazu beschrieben. Auf Grund verschiedener Publikationen (z.B.: De Vries et al., 1959; Spernol und Derecke, 1964) wurde ein Aufbau mit definiertem Zählvolumen, homogener Feldverteilung und geringem toten Volumen gesucht, indem auf Deltotelle-Papier ein Querschnitt der Richtung der Feldlinien nachgemessen wurde. Die Verwendung von Endstücken, deren innere Flächen unter 45^{o} abgeschrägt wurden, schien uns zweckmässig. Die Schutzelektroden, die an beiden Enden des Rohres angebracht sind, ragen so weit in

das Zählvolumen hinein, dass die noch verbleibenden Inhomogenitäten des Feldes Auswirkungen von der gleichen Grössenordnung haben, wie die Schwankungen des Drahtdurchmessers. Die Dicke der Schutzelektroden ist so gewählt, dass nach der Formel

$$E = \frac{1}{r} \frac{V_o}{\ln r_a/r_i}$$

an ihnen eine ca. 20 Mal kleinere Feldstärke herrscht als am Draht.

In Tabelle 6 sind einige Charakteristiken des 1-lt-Plexiglasrohres zusammengefasst.

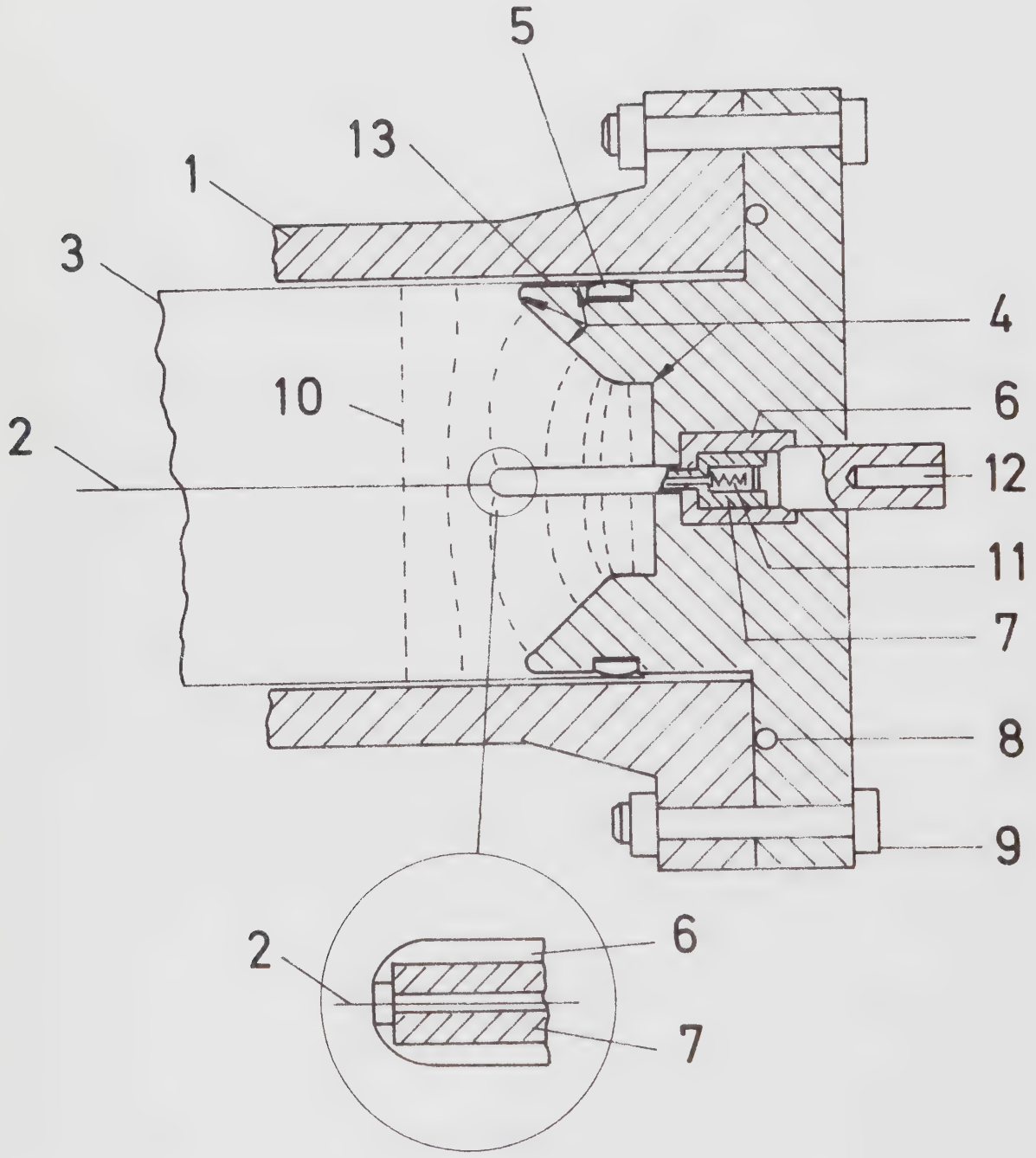
Tabelle 6: Charakteristiken des 1-lt-Plexiglaszählrohres

Totales Innenvolumen	1003	cm^3
Totes Volumen	60	cm^3
Durchmesser des Rohres	6	cm
Wirksame Länge des Zähldrahtes	33	cm
Durchmesser des Zähldrahtes	0,04	mm
Mylarfolie mit Al bedampft	7	mg/cm^2
Maximaler Testfülldruck	7,5	at
Betriebsdrucke	1,5 bis 6	at
Gasverlust pro Monat bei 4300 Torr ($Ar + 2\ \% CH_4$)	< 50	Torr
Länge des μ-Plateaus bei 3000 Torr Fülldruck	>700	V
Halbwertsspannung des μ-Plateaus (Zählrate ist halb so gross wie mitten im Plateau)	3000	V
Steigung des μ-Plateaus	$\approx$ 1 % / 100	V
Eingangsempfindlichkeit	5	mV

Zum Sperrohr und zu den flachen Sperrzählern

Die Charakteristiken des Plexiglassperrohres sind in Tabelle 7 aufgeführt. Es hat sich gezeigt, dass der Zähler mit der gleichen Füllung während einiger Monate betrieben werden kann. Die Länge des aktiven Volumens ist so gewählt

Figur 3



Legende zu Figur 3: Konstruktion eines Zählrohrendes

1. Plexiglaswand von 5 mm Dicke
2. Zähldraht aus rostfreiem Stahl; Durchmesser: 0,04 mm
3. Mylarfolie 7 mg/cm^2 mit Al bedampft. An der Stelle 13 befinden sich einige Löcher in der Folie, damit das Zählgas das Volumen zwischen Plexiglaswand und Folie leicht erreichen kann. Der Durchmesser der Folie ist höchstens einige Zehntelmillimeter kleiner als der Rohrdurchmesser.
4. Goldbedampfung auf den Endstücken
5. Metallring, auf dem die Folie fixiert wird; zugleich überträgt er die negative Hochspannung von der Folie auf die Goldbedampfung.
6. Schutzelektrode aus rostfreiem Stahl
7. Plexiglasisolation
8. O-Ring-Dichtung
9. Schrauben mit Muttern pressen das Endstück auf das Rohr
10. Aktives Zählvolumen mit dem schematischen Verlauf der Feldlinien
11. Feder zum Spannen des Zähldrahtes
12. Kontakt zur Schutzelektrode

Als Vereinfachung ist der Gaseinlass in der Zeichnung weggelassen worden. Das andere Endstück enthält die Zuführung der Hochspannung und die Kontakte zu Zähldraht und Schutzelektrode.

worden, dass das Sperrohr das Zählrohr beidseitig um 9 cm überlappt.

Einige Charakteristiken der flachen Sperrzähler sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 7: Charakteristiken des Plexiglassperrohres (vergl. Fig.2)

Länge des aktiven Volumens	51	cm
Durchmesser der Innenseite des äusseren Plexiglaszylinders	19	cm
äusserer Durchmesser des innern Zylinders	15,9	cm
Durchmesser des Kranzes der Drähte	17,5	cm
Anzahl Drähte	34	Stück
Durchmesser der Drähte	0,05	mm
Fülldruck C_2H_4	700	Torr
Betriebsdauer mit der gleichen Füllung	einige	Monate
Länge des μ-Plateaus	>500	V
Halbwertsspannung des μ-Plateaus	3900	V
Steigung des μ-Plateaus	$\leq$2 % / 100	V
Eingangsempfindlichkeit	2,5	mV

Tabelle 8: Charakteristiken eines flachen Sperrzählers

Aussendimension eines Zählers	80 x 65 x 2,4	cm
Abstand der Drähte von den Al-Platten	1	cm
Anzahl Drähte	37	Stück
Breite des Plexiglasrahmens	3 bis 5	cm
Länge der Drähte	55	cm
Durchmesser der Drähte	0,07	mm
Durchflussmenge (abgeschätzt) pro Min.	10 cm^3	Butagas getrocknet
Länge des μ-Plateaus	>500	V
Halbwertsspannung des μ-Plateaus	+ 4500	V an den Drähten
Anstieg des μ-Plateaus	$\approx$ 2 % / 100	V
Impulsrate	5800	cpm
Eingangsempfindlichkeit	3	mV

2.4. Eigenaktivität verschiedener Abschirmmaterialien

Bevor die in Figur 2 skizzierte Abschirmung neu angeschafft werden konnte, musste eine Bleiqualität mit äusserst geringer Eigenaktivität gefunden werden. β-Oberflächenmessungen wurden deshalb mit 3 Zählanordnungen durchgeführt: von Dr. W.A.Kolb, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, wurden Proben von 20 cm^2 Oberfläche in einem β-Fensterzähler gemessen; bei uns wurden (oft die gleichen) Proben in einem flachen Mehrdrahtzähler untersucht, wie er von Gautschi (1965) beschrieben worden ist, und kleine Proben konnten als Pulver oder als ganze Stücke von 3,4 cm^2 Oberfläche mit dem von Aegerter (1966) verwendeten Fensterzähler auf ihre Oberflächenaktivität hin verglichen werden. Wie Messungen von Sonntag und Vogel (1966) und von Weller et al. (1965) zeigen, darf qualitativ von einer gemessenen β-Aktivität auf die γ-Aktivität geschlossen werden. Einige Resultate sind in Tabelle 9 angegeben.

Es gelang, in dem mehr als 100-jährigen holländischen Schiffsblei grössere Mengen einer Qualität mit extrem niederer Eigenaktivität zu finden, die mindestens ebenso gut ist, wie die von verschiedenen Autoren gefundenen radioaktiv ärmsten Sorten, z.B.: Sonntag und Vogel (1966), Kolb (1966), Weller et al. (1965), Scholz (1961), De Vries und Barendsen (1953). Die stark verkrusteten Bleibarren wurden gründlich von der aktiveren Sedimentschicht gereinigt und das von der Firma Selve, Thun, sorgfältig gegossene Blei diente uns als innerste Abschirmung.

Als gewöhnliche Abschirmung ist das im Elektroofen frisch verhüttete Boliden-Blei der Charge B-1 genügend sauber. Wie z.B. Kolb (1966) gezeigt hat, kann ^{210}Pb und seine Folgeprodukte als hauptsächliche Ursache für die noch gefundene geringe Aktivität angesehen werden. Andere untersuchte Proben wiesen zum Teil wesentlich höhere Eigenaktivitäten auf. Hohe Werte können nicht mehr allein mit natürlichen Aktivitäten erklärt werden, sondern man muss annehmen, dass v.a.

der Zusatz von Bleischrott zu den Schmelzen die Aktivität erhöht oder dass Oberflächenaktivitäten des Rohbleis beim Schmelzen nicht genügend sorgfältig entfernt wurden. Man sieht, dass man vor dem Ankauf von Abschirmmaterialien unbedingt sorgfältige Messungen an mehreren Proben der reservierten Menge durchführen muss.

Tabelle 9: β-Oberflächenaktivitäten verschiedener Materialien, umgerechnet auf cpm/dm^2. Messstellen (vergl. Text):
K : Dr. Kolb, Braunschweig, 20 cm^2-Fensterzähler
Ae: 3,4 cm^2-Fensterzähler
M : flacher Mehrdrahtzähler von ca. 300 cm^2

Anzahl Proben	Probenbezeichnung, Herkunft und ev. Alter	Mittelwert der β-Oberflächenaktivität in cpm/dm^2	Messstellen
7	Altblei aus holländ. Schiff, Muller, >100-jähr. geschätzt	Nulleffekt d.h. <0,5	K,Ae,M
2	Kruste holländ. Altblei	3,5 $\pm$ 0,5 bis 9 $\pm$ 0,6	Ae
5	Boliden, Charge B-1, Schweden	1,8 $\pm$ 0,5	K
		^{210}Bi:0,45 pCi/gPb	K
4	Altblei, Lemer, Paris	2,2 $\pm$ 0,6	M
2	Altblei, Graviner, Gosport, >50-jährig	7,0 $\pm$ 1	K,Ae,M
2	Altblei, Omni Ray, Zürich >50-jährig	13,8 $\pm$ 0,5	Ae
2	Bleiberger-Pb, Oesterreich	14 $\pm$ 1	K,Ae,M
3	Altblei, Kaufmann, Bern	4 $\pm$ 0,5 bis 62 $\pm$ 2	Ae,M
1	Elektrolytkupfer	Nulleffekt;<0,5	Ae
1	Oberflächenpulver des Elektrolytkupfers	71 $\pm$ 2	Ae
1	Leitsilber	Nulleffekt;<0,5	Ae
1	Plexiglas	Nulleffekt;<0,5	Ae
1	Messing	4,3 $\pm$ 0,4	Ae

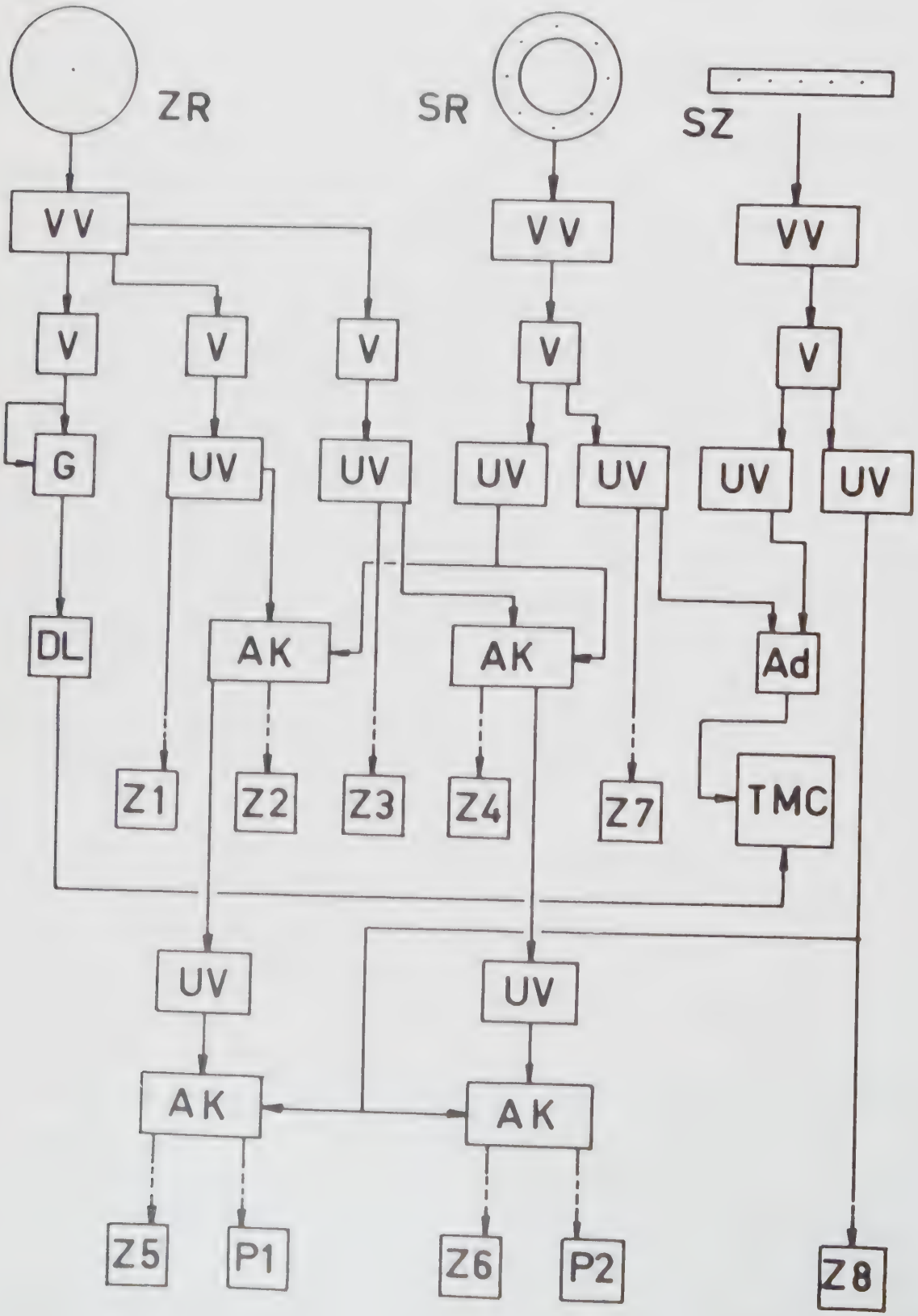
2.5. Elektronik

Die verwendete, zum grossen Teil im Labor gebaute Elektronik ist in Figur 4 schematisch dargestellt. Die Impulse des 1-lt-Zählrohres werden nach dem Nuvistorvorverstärker einerseits einer Elektronik mit mechanischen Zählwerken (Z 1 bis Z 6) zugeführt, wobei zwei mit unterschiedlicher Empfindlichkeit arbeitende Verstärker gestatten, den Arbeitspunkt im Zählplateau mit Hilfe des Anstieges des μ-Plateaus einzustellen (vor dem Vorverstärker gemessen betragen die Schwellen für Z 1, Z 2 und Z 5 zum Beispiel 8 mV, für Z 3, Z 4 und Z 6 50 mV). Andererseits kommen die Zählimpulse über eine Linearverstärkung, eine Impulsanpassung (Anstiegszeit und Impulslänge) und über eine Verzögerung auf einen 100-Kanal- oder einen 256-Kanal-TMC-Impulshöhenanalysator. Wie aus Figur 5 ersichtlich ist, ist diese Verstärkung für grosse Impulse (z.B. $>$150 mV) so eingestellt, dass die Impulse der relativ hochenergetischen β-Teilchen in einem Uebersteuerpeak auf dem Spektrum erscheinen. Die Abweichung von der Linearität für kleine Impulse lässt erwarten, dass eine Energieeichkurve (siehe Seite27) nicht durch 0 geht. Es ist aber dafür gesorgt, dass benutzte Abschneideenergien gut im linearen Teil der Verstärkung liegen.

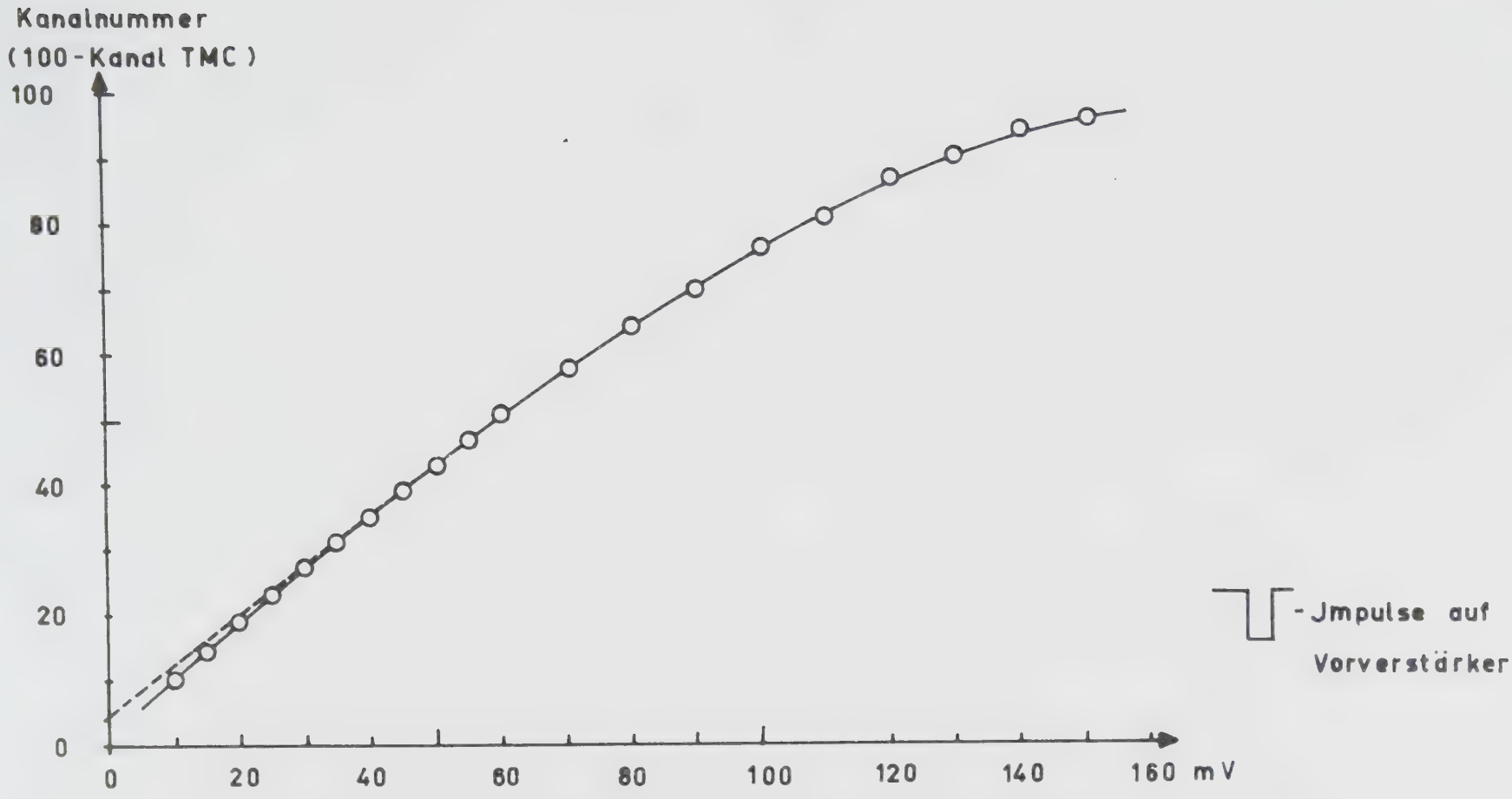
Während zur Sperrung auf den TMC die Summe aus den Impulsen des Sperrohres und der flachen Sperrzähler gegeben wird, erfolgt diese Sperrung für die übrige Impulsverarbeitung in 2 Antikoinzidenzstufen. Dies hat nicht nur den Vorteil, dass experimentell Totzeiten und die Nulleffektsreduktion der flachen Sperrzähler ausgemessen werden können, sondern es treten auch keine Verluste an Sperrohrimpulsen auf, wie dies bei einer Addition von Sperrohrimpulsen und Impulsen der flachen Zähler der Fall ist. Die so gemessenen Differenzen zwischen Z 2 und Z 5 (bzw. zwischen Z 4 und Z 6) entsprechen einer wirklichen Nulleffektsreduktion durch die flachen Sperrzähler, da die Totzeitverluste bei Verwendung zweier Zähler weniger als 2 $^{o}/_{oo}$ betragen. Zur Ueberwachung werden die Impulse Z 5 und Z 6 nach der 2. Antikoinzidenzstufe mit den beiden Sodeco-Printern P 1 und P 2 alle 10 Minuten herausgedruckt.

Figur 4 : Blockschema der verwendeten Elektronik

ZR: 1-lt-Zählrohr
SR: Sperrohr
SZ: flache Sperrzähler
V : Verstärker
UV: Univibrator
G :Gate
DL:Dely Line
P :Sodeco Printer
VV:Nuvistorvor=verstärker
AK :Antikoinzidenzstufe
TMC:100-oder 256-Kanal-Impulsanalysator
Ad :Additionsstufe
Z :mechanische Zählwerke



Figur 5 : Linearität der Verstärkung



3. Messungen

3.1. Zähleigenschaften des 1-lt-Plexiglasrohres

Die Wandstärke des 1-lt-Zählrohres von 5 mm Plexiglas erlaubt es, ohne Fenster mit externen γ- und Röntgenquellen bequem Eichungen durchzuführen. Hierzu werden die Quellen aussen an die Zählrohrwand gelegt, und das Spektrum wird mit einem der TMC-Impulshöhenanalysatoren aufgenommen. Es zeigt sich, dass sich die Position und die Form des Eichpeaks nicht ändern, wenn die Quellen von der Mitte der Wand bis fast zu den Endstücken des Zählrohres verschoben werden. Daraus darf geschlossen werden, dass sich die Zone homogener Gasmultiplikation praktisch längs des ganzen Zähldrahtes erstreckt. Diese Spektren werden v.a. zu folgenden Zwecken gemessen:

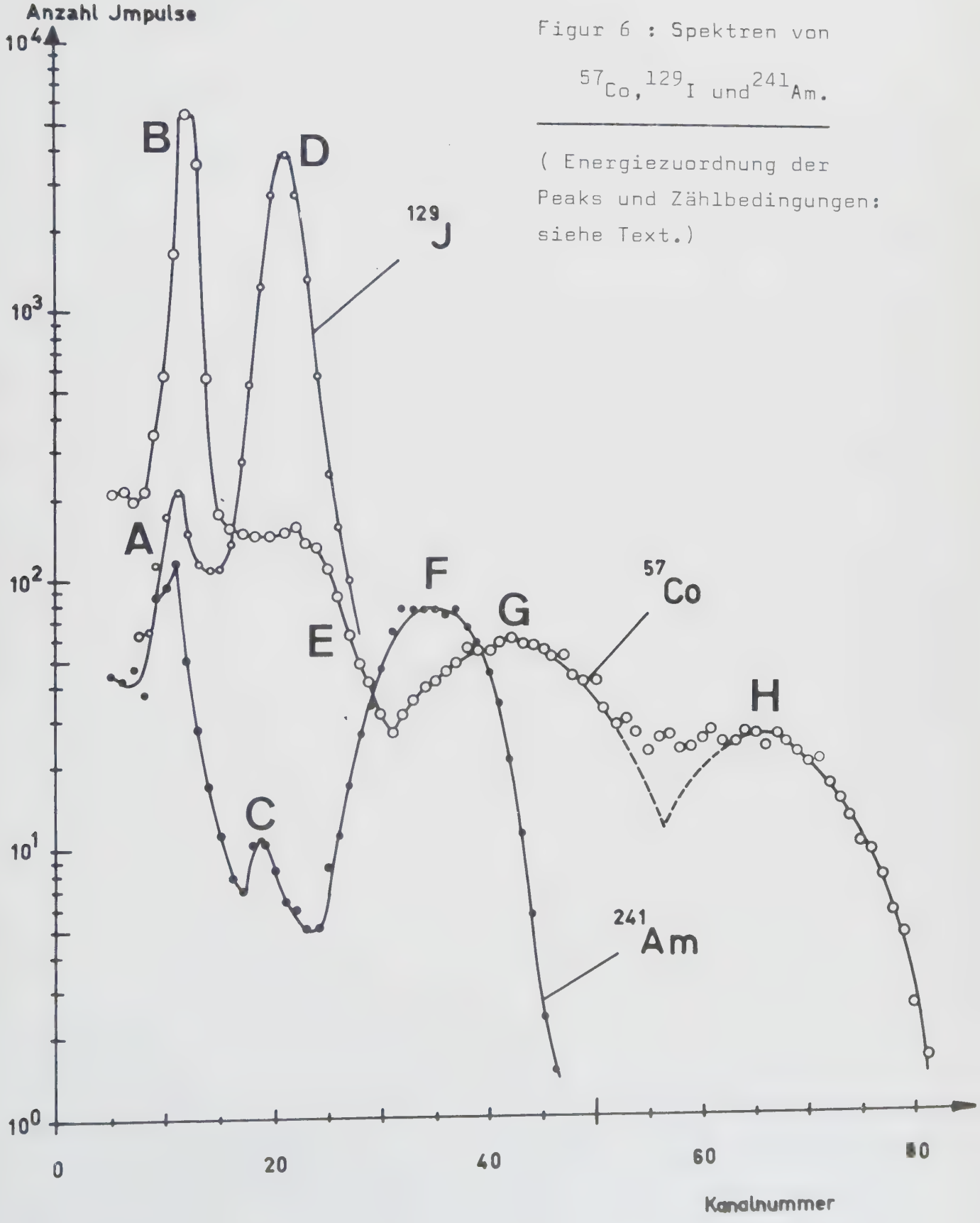
- die Proportionaleigenschaften des Rohres können bei verschiedenen Zählbedingungen untersucht werden
- die Auswirkungen des Entgasens von Plexiglas können kontrolliert werden
- vor jeder Messung einer Ar-Aktivität kann eine absolute Energieeichung vorgenommen werden
- während der Ar-Messungen können Elektronik und Zählrohr auf ihre Konstanz geprüft werden.

3.1.1. Proportionaleigenschaften des 1-lt-Zählrohrs

Die Spektren von ^{129}I, ^{57}Co und ^{241}Am sind in Figur 6 in einem beliebigen Masstab als Beispiel dargestellt. Die Zählbedingungen lauten: Füllung: 5300 cm WS bei 0^{o} C Ar inkl. 2 % CH_4; Spannung: 3980 V; Analysator: 100-Kanal-TMC.

Die gemessenen Peaks können den folgenden Energien zugeordnet werden:

Peak A: ca. 12 keV; diese Energie entspricht der charakteristischen Röntgenstrahlung des LM-Uebergangs von Blei der Abschirmung, welcher von ^{241}Am und ^{129}I, sicher auch von ^{57}Co angeregt wird.



Figur 6 : Spektren von ^{57}Co, ^{129}I und ^{241}Am.

(Energiezuordnung der Peaks und Zählbedingungen: siehe Text.)

Peak B: 14,4 keV; γ-Strahlung des ^{57}Co-Zerfalls

Peak C: 27 keV; γ-Strahlung des ^{241}Am-Zerfalls

Peak D: 29,6 keV; KL-Röntgenübergang von Xe, herrührend vom zu mehr als 90 % konvertierten 40 keV γ-Quant des ^{129}I-Zerfalls

Kante E: 40 keV; Compton-Kante vom 122 keV ^{57}Co-γ-Quant

Peak F: 60 keV; γ-Strahlung des ^{241}Am-Zerfalls

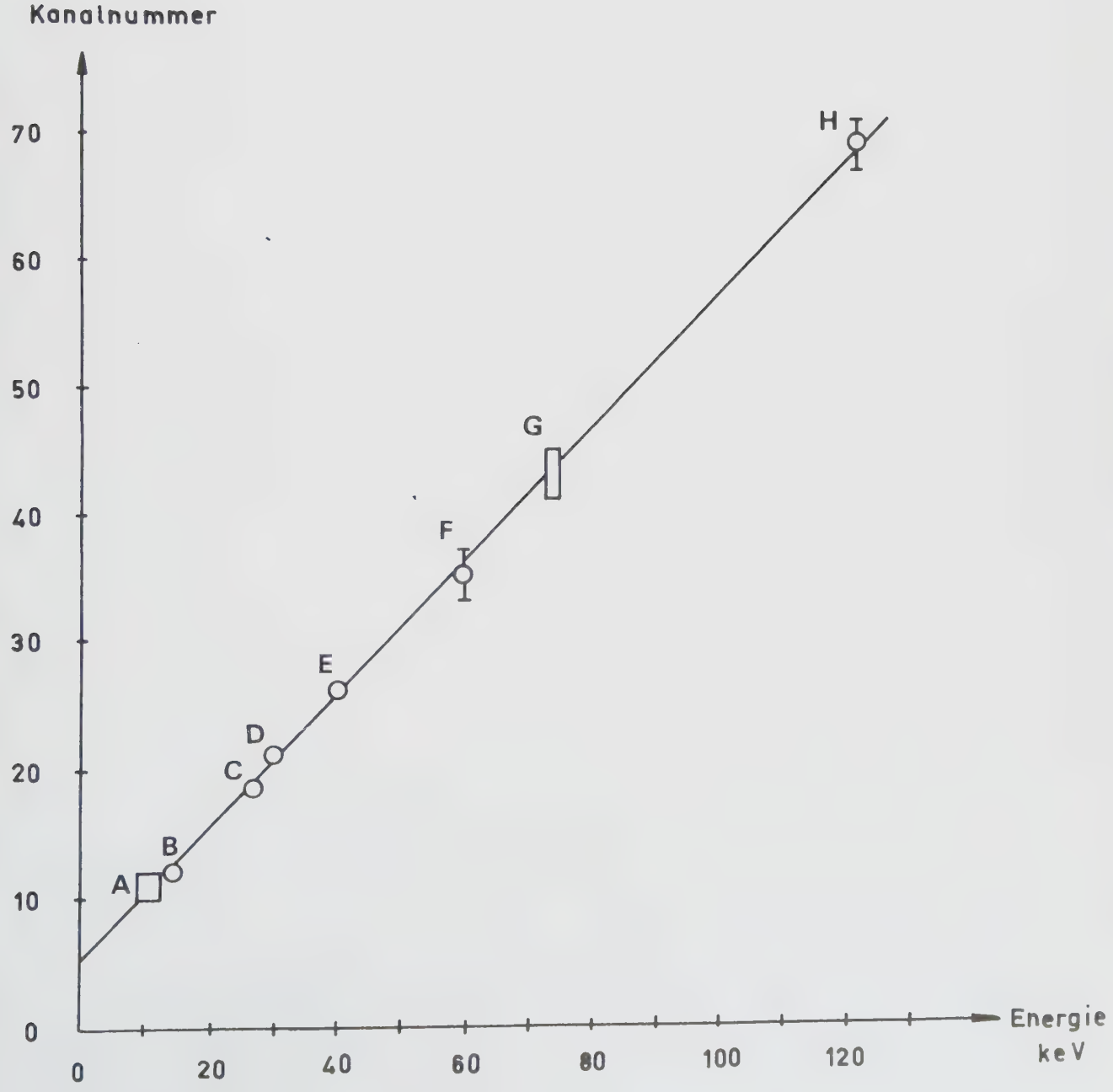
Peak G: 74 keV; KL-Röntgenübergang im Blei, angeregt durch 122 keV γ-Quanten des ^{57}Co

Peak H: 122 keV; γ-Strahlung des ^{57}Co-Zerfalls

Ueberraschend ist vielleicht, dass die 14,4 keV-Linie von ^{57}Co 30 Mal intensiver auftritt als der 122 keV-Photopeak des gleichen Uebergangs. Eine Berechnung, die die Conversionskoeffizienten (Thomas et al. 1962), die Absorption in der Plexiglaswand und die Photoausbeute im Argon (Siegbahn, 1965) für die beiden Energien berücksichtigt, ergibt aber in der Tat, dass die 14,4 keV-Strahlung ca. 20 Mal stärker registriert werden sollte als die 122 keV-Linie. Das gemessene Verhältnis von 30 : 1 stimmt gut damit überein, da ja im 14,4 keV-Peak z.T. auch die 12 keV-Pb-Röntgenstrahlung eingeschlossen ist. Die grosse Photoausbeute im Argon für kleine Energien erlaubt es sogar, bei höherer Spannung die 5,9 keV Röntgenstrahlung des ^{55}Fe-Zerfalls (Bearden, 1967) zu finden, obwohl nur ca. 0,05 $^{o}/_{oo}$ dieser Strahlung die Plexiglaswand durchdringen können.

In Figur 7 sind die Kanalnummern als Mass für die Impulsgrösse dieser 8 Eichenergien als Funktion der Energie bei den erwähnten Zählbedingungen dargestellt. Der geradlinige Verlauf der Kurve beweist, dass das Rohr unter diesen Bedingungen im Energieintervall zwischen ca. 12 keV und 122 keV sehr schön proportional zählt. Kleinere Energien, wie etwa die 5,9 keV-Linie des ^{55}Fe, ergeben Punkte, die unterhalb der Geraden liegen. Diese Beschränkung der Proportionalität hängt bei der betreffenden Einstellung der Elektronik mit der Abweichung von der Linearität der Verstärker zusam-

Figur 7 : Proportionalität zwischen eingestrahlter Energie und Impulsgrösse für Energien zwischen 12 keV und 122 keV. (Nichtlinearität der Verstärkung ist auskorrigiert; Energiezuordnung: siehe Text und Figur 6).



men (siehe Figur 5). Für die Messungen der ^{39}Ar-Aktivität ist die Elektronik so eingestellt worden, dass bei ca. 4100 V die 30 keV- und die 14,4 keV-Linien sicher mitten im linearen Bereich liegen.

Dieses Zählverhalten ist auch aus der Figur 8 ersichtlich, in welcher die Impulsgrössen in logarithmischem Masstab als Funktion der angelegten Spannung für die 3 Eichquellen und für ^{55}Fe dargestellt sind. Der parallele Verlauf der Geraden kann als weiterer Hinweis auf die Proportionalität angesehen werden. Es ist zu erwarten, dass in diesem logarithmischen Masstab Geraden entstehen, da nach Korff (1942) die Verstärkung einer Ar-CH_4-Mischung im wesentlichen exponentiell mit der Spannung ansteigt. Die Begrenzung des Proportionalitätsgebietes in Kanälen über Nr. 50 hängt mit der Uebersteuerung grosser Impulse zusammen (siehe Figur 5).

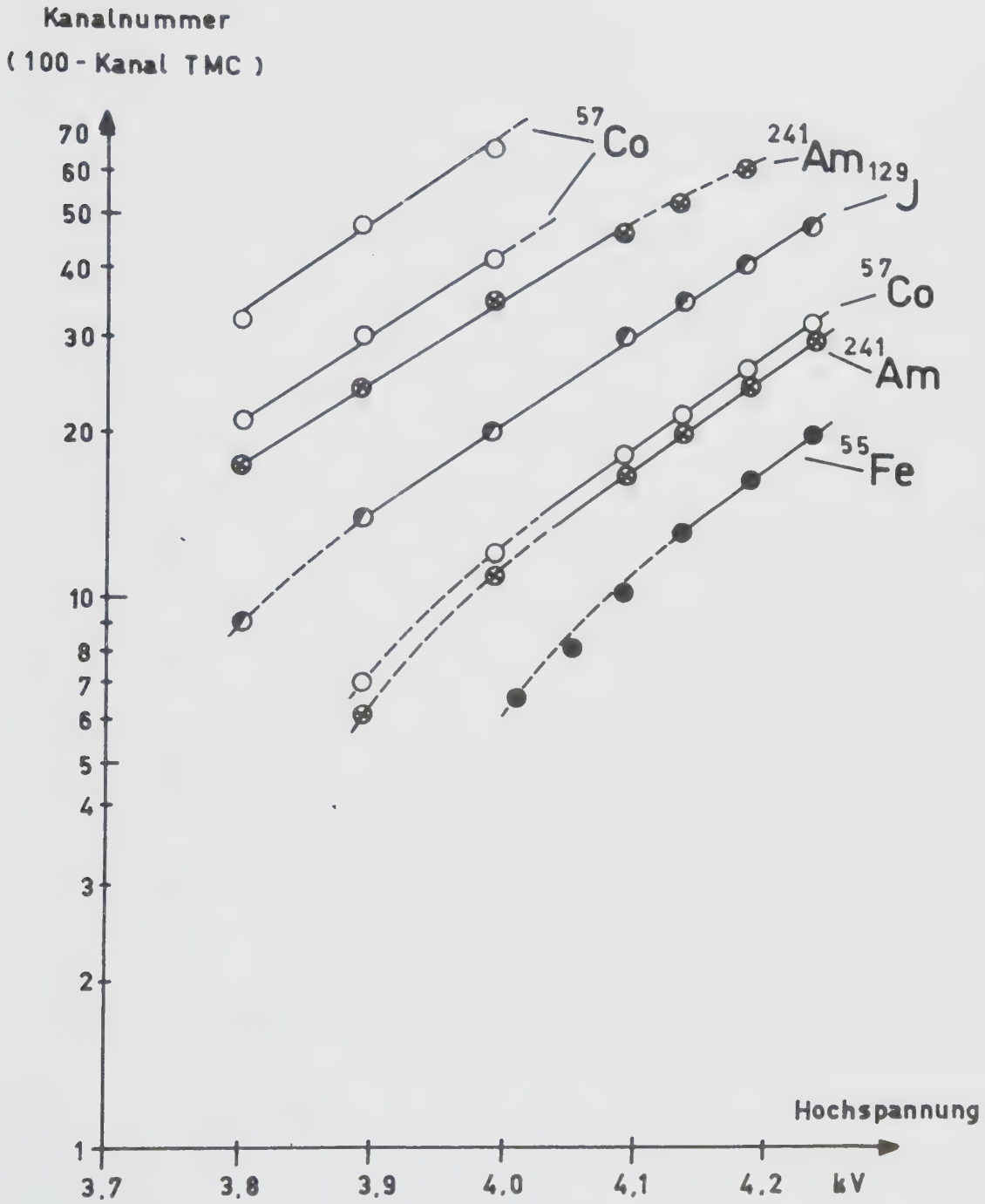
Mit diesen Untersuchungen ist gezeigt, dass eine Ar-Füllung mit nur 2 % CH_4-Beimischung an Stelle der üblichen 10 % bei 5 bis 6 at Druck für unsere Messungen genügend gute Proportionalitätseigenschaften ergibt. Dieser geringe CH_4-Gehalt wurde gewählt, damit allfällige kleine ^{14}C- oder T-Aktivitäten vernachlässigt werden können.

3.1.2. Entgasen von Plexiglas

Grundsätzlich sind in einem Zählrohr möglichst wenig Kunststoffteile zu verwenden, da das Entgasen der meisten Kunststoffe die Zähleigenschaften oft innerhalb kurzer Zeit wesentlich verschlechtert (z.B. Geyh 1966). Dieser Effekt ist für unser 1-lt-Plexiglaszählrohr in folgenden Experimenten untersucht worden:

- Wie ändert sich eine Linienbreite mit der Zeit?
- Welche Aenderungen eines Plateaus werden im Laufe der Messzeit beobachtet?

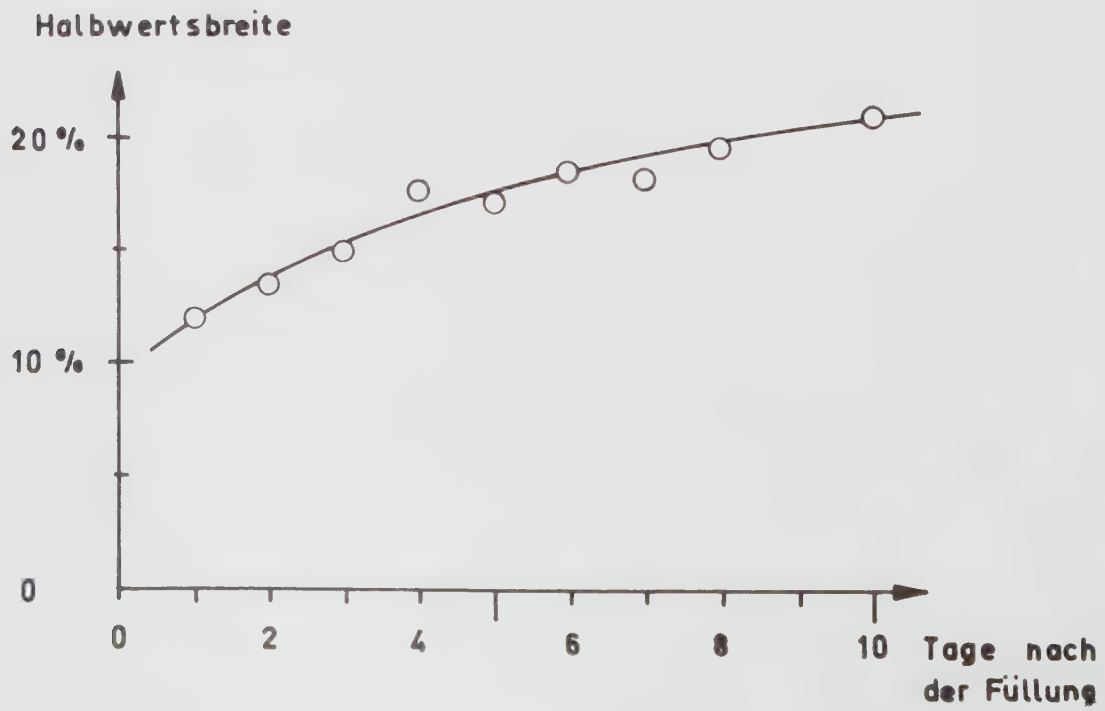
Figur 8: Die gemessenen Impulsgrössen von ^{57}Co, ^{241}Am, ^{129}I und ^{55}Fe nehmen exponentiell mit der Hochspannung zu



- Bleibt die integrale Zählrate eines β-Spektrums oberhalb einer bestimmten Abschneideenergie im Laufe der Messzeit konstant?

Die Vergrösserung einer Linienbreite wurde mit einer ^{129}I-Quelle (29,6 keV) auf dem 256-Kanal-Impulsanalysator verfolgt. Es zeigte sich, dass die Halbwertsbreite im Zeitintervall vom 1. bis zum 10. Tage für eine $Ar\text{-}CH_4$ Füllung von 4000 Torr für Spannungen zwischen 3800 V und 4100 V von ca. 12 % auf 20 % ansteigt. Diese Vergrösserung der Halbwertsbreite, die als Funktion der Messzeit in Figur 9 skizziert ist, ist wohl eine deutliche Auswirkung des Entgasens. Da aber die Auflösung im Mittel während einer solchen Periode befriedigend ist, scheint dieser Nachteil des Kunststoffrohres eine Messdauer von ca. 10 Tagen nicht zu verhindern.

Figur 9: Zunahme der Linienbreite von ^{129}I als Folge des Entgasens im 1-lt-Plexiglasrohr. Der Anstieg von ca. 12 % auf 20 % in 10 Tagen nach der Füllung zeigt, dass Messungen während solcher Zeiten trotzdem möglich sind.



Die theoretisch erwartete Linienbreite wird fast erreicht. Nach Neuert (1966) oder West (1953) kann das mittlere Schwankungsquadrat σ der gemessenen Impulsgrössen aus der mittleren Anzahl primärer Jonenpaare N, dem mittleren Schwankungsquadrat von N σ_N, dem Verstärkungsfaktor A und seinem Schwankungsquadrat σ_A berechnet werden:

$$\sigma^2 = \sigma_N^2 A^2 + N \sigma_A^2$$

Für die relative Streuung der Impulshöhen erhält man unter Verwendung einer Abschätzung von σ_A^2 und unter Berücksichtigung experimenteller Werte für eine Poissonverteilung der primären Jonenpaare:

$$\frac{\sigma^2}{(A \cdot N)^2} \approx \frac{1{,}68}{N}$$

Die relative Halbwertsbreite H wird dann:

$$H = 1{,}18 \cdot 2 \cdot \frac{\sigma}{A \cdot N} \approx \frac{3}{\sqrt{N}}$$

So würden die Schwankungen der Anzahl der Primärionen und des Verstärkungsfaktors der Lawine für unsere 30 keV-Strahlung eine theoretische Halbwertsbreite von 9 % bewirken. Nach anderen Autoren (z.B. West, 1953, S.27) sollte allerdings die erwartete Linienbreite noch kleiner sein und ca. 7,5 % betragen. Weitere Ursachen für eine Vergrösserung der Linienbreite sind Schwankungen im Durchmesser des Drahtes und Schwankungen der Elektronik (Hochspannung, Verstärker, TMC).

Die wiederholten Messungen des Zählplateaus während 14 Tagen zeigen keine wesentlichen Verschlechterungen der Plateauneigung oder des Plateauanfanges, weil Statistik und Barometereffekt grössere Unsicherheiten bewirken. Eine präzisere Untersuchung, um wieviel die Impulsgrössen mit der Zeit abnehmen, ist durch die Beobachtung des Ortes eines definier-

ten Photopeaks möglich. Es zeigt sich, dass im Laufe einer Woche die Hochspannung höchstens um 15 V erhöht werden muss, um den Ort des ^{129}I-Peaks konstant zu halten, d.h. um die Verluste an Elektronen durch elektronegative Verunreinigungen zu kompensieren. Verglichen mit der Spannungsabhängigkeit der Nulleffektszählrate liegt die Auswirkung dieser Nachstellung der Hochspannung jedoch innerhalb der Statistik der Zählrate.

Das integrale Spektrum von ^{85}Kr in einer Ar-CH_4-Füllung oberhalb 30 keV wurde während 14 Tagen auf dem 256-Kanal-Impulsanalysator gemessen, indem alle 2 Tage die externe Eichung mit ^{129}I wiederholt wurde. Diese Zählraten sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Integrale Zählrate einer internen β^--Quelle oberhalb einer bestimmten Abschneideenergie

Datum	Integrale Zählrate von ^{85}Kr oberhalb 30 keV
Füllung am 7.2.	
9.2.	118,3 ± 1,0 cpm
11.2.	116,9 ± 1,2 cpm
13.2.	117,2 ± 1,2 cpm
15.2.	118,8 ± 1,2 cpm
17.2.	118,6 ± 1,2 cpm
23.2.	115,4 ± 1,1 cpm

Damit ist gezeigt, dass die integrale Zählrate eines gasförmigen β-Strahlers oberhalb einer mit einer externen γ-Quelle bestimmten Abschneideenergie während einer 10-tägigen Messdauer durch das Entgasen der Kunststoffteile im Rohr praktisch nicht beeinflusst wird. Da die maximale β-Energie von ^{85}Kr nur wenig grösser ist als diejenige von ^{39}Ar, gilt diese Aussage auch für die Messungen von ^{39}Ar.

3.1.3. Absolute Energieeichungen vor und während der Messungen einer Ar-Aktivität

Vor jeder Messung einer Ar-Aktivität wurden die Spektren von ^{129}I und ev. ^{57}Co, ^{241}Am oder ^{55}Fe aufgenommen, um die später benötigte Abschneideenergie und die Einstellung der Hochspannung zu bestimmen. Wie in Abschnitt 3.1.2. gezeigt wurde, sind Abschneideenergien von 30 keV oder 14,4 keV zur Auswertung von Spektren geeignet. Die Spektren aber hängen vorwiegend von der Energiedeposition im Zählvolumen, von der Gasmultiplikation und von der elektronischen Verstärkung ab. Um bei verschiedenen Füllungen definierte Zählbedingungen zu haben, kann die Hochspannung entweder so eingestellt werden, dass man immer gleich hoch im μ-Plateau misst, oder dass der symmetrische Peak einer externen Quelle (z.B.: ^{129}I) immer in den gleichen Kanal im TMC fällt. Wie in Tabelle 12 nachgesehen werden kann, ergaben sich für verschiedene Füllungen immer ähnliche Hochspannungswerte, da der Fülldruck und der Anteil der CH_4-Beimischung ziemlich konstant gehalten werden konnten und die Verunreinigungen der Proben nur selten eine spürbare Veränderung ergaben. Die Methode, eine externe Quelle zur Bestimmung der Hochspannung zu verwenden, hat gegenüber der μ-Methode die Vorteile, dass sie sehr rasch und genau durchgeführt werden kann, dass sie infolge der konstanten Energiedeposition (z.B. von 30 keV) vom Fülldruck unabhängig ist und also eine konstante Gasmultiplikation ergibt und dass kein Barometereffekt zu berücksichtigen ist. Natürlich werden geringe Schwankungen in der elektronischen Verstärkung von einer Füllung zur nächsten auskorrigiert, wenn der zur Einstellung der Hochspannung verwendete Peak zugleich die Abschneideenergie liefert.

Mit Hilfe der externen Eichungen konnte weiter gefunden werden, dass man einer Füllung von Argon mit ca. 2 % CH_4 10 bis 20 Stunden Zeit lassen muss, sich zu mischen, bevor konstante Zählbedingungen erreicht werden. Diese Zeit wurde normalerweise dazu benutzt, um bei zehnfach reduzierter Hochspannung nachzuweisen, dass keine Störimpulse, z.B. infolge

schlechter Erdung, auftreten.

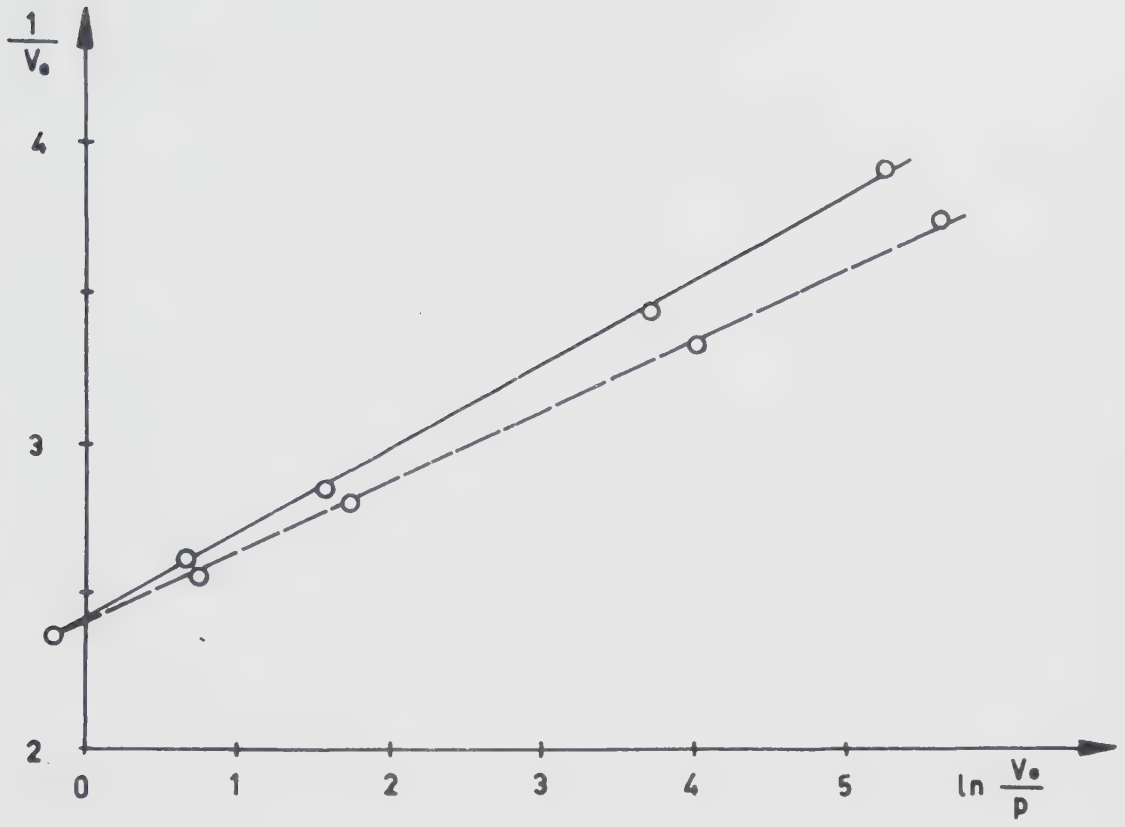
Während der Messungen wurden die Zählbedingungen alle 2 Tage auf ihre Konstanz hin überwacht, indem mit Rechteckimpulsen von 10 μsec Länge des gleichen Generators die Elektronik inkl. TMC und mit externen Quellen Rohr und Elektronik kontrolliert wurden. So konnte rechtzeitig festgestellt werden, ob das Rohr undicht sei, ob die Elektronik sich verändere u.s.w. Im Folgenden sind nur Resultate aufgeführt, für welche diese Kontrollen keine Unregelmässigkeiten ergaben.

3.1.4. Beziehung zwischen Fülldruck und Hochspannung; Barometereffekt

Nach verschiedenen Autoren gibt eine Formel von Diethorn (1956) für verschiedene Gase und Drucke in Proportionalrohren den besten Zusammenhang zwischen Gasmultiplikation A, angelegter Spannung V, Draht- und Rohrdurchmesser und Fülldruck p wieder. Falls für verschiedene Fülldrucke eine Hochspannung V_o so bestimmt wird, dass A konstant bleibt, erwartet man nach dieser Formel einen linearen Zusammenhang zwischen $1/V_o$ und $\ln V_o/p$. Wie aus Figur 10 ersichtlich ist, stimmt dieser Zusammenhang zwischen Spannung und Fülldruck für Drucke zwischen 4300 Torr und 1500 Torr Ar + 2 % CH_4 sehr gut. Dabei ist bei der oberen Geraden A dadurch konstant gehalten, dass die 30 keV-Linie von ^{129}I immer in den gleichen Kanal des 100-Kanal-TMC fällt, während für die untere Kurve die Myonen im Gas der Füllung gleich viel Energie deponieren. Damit ist gezeigt, dass das Rohr im Durckintervall zwischen 4300 Torr und 1500 Torr proportional zählt.

Der auf Grund von Messungen abgeschätzte Barometereffekt ist für die Impulse der flachen Sperrzähler, für die totale Zählrate des 1-lt-Rohres und für dessen Nulleffekt in Tabelle 11 zusammen mit den theoretischen Werten für Meeres-

Figur 10: Beziehung zwischen Spannung V_o und Fülldruck p bei konstanter Gasmultiplikation nach einer Formel von Diethorn, 1956 (willkürliche Skalen)



höhe zusammengestellt. Für die Berechnung der aufgeführten experimentellen Werte wurden die Resultate derjenigen Füllungen gestrichen, deren χ^2-Test keine befriedigende Auswertung erlaubte. Damit Aenderungen des Nulleffektes von einer Füllung zur nächsten nicht ins Gewicht fallen, wurden Barometereffekte jeweils nur für die Dauer der gleichen Füllung berechnet. So wurden zur Berechnung der Barometerkorrektur des Nulleffekts im 1-lt-Zählrohr total 180 Zeitintervalle von je 200 Minuten verwendet, für welche die Druckabweichung vom Mittelwert der jeweiligen Periode einer Füllung grösser als 1,5 Torr waren. So konnten erlaubte statistische Schwankungen des Nulleffekts, die sich für die 180

berücksichtigten Intervalle noch nicht unbedingt herausheben, in ihrer Auswirkung gedämpft werden. Der gefundene Barometereffekt von - 0,0018 cpm/Torr kann allerdings doch nicht sicher von den statistischen Schwankungen unterschieden werden, obwohl Abweichungen des Luftdrucks vom Mittelwert einer Serie bis + 12 und - 10 Torr vorkamen. Dieser Barometereffekt von - 0,0018 cpm/Torr soll bei der Berechnung der ^{39}Ar-Aktivität berücksichtigt werden.

Tabelle 11: Barometereffekt verschiedener Zähler

Zähler	Aenderung der Impulsrate in	
	cpm/Torr	%/Torr
flache Sperrzähler	$- 37 \pm 5$	- 0,4
Zählrate total des 1-lt-Rohres	$- 0,17 \pm 0,04$	- 0,13
Nulleffekt des 1-lt-Rohres	$-(1,8 \pm 1,0)\cdot 10^{-3}$	- 0,11
Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung auf Meereshöhe		- 0,9
Myonen auf Meereshöhe		- 0,13

Die Resultate lassen sich immerhin qualitativ verstehen: die im Keller des Institutes (ca. 300 g/cm^2 Beton) noch vorhandene Nukleonenkomponente und ihre Sekundärteilchen bewirken, dass der Barometereffekt der flachen Zähler zwischen dem Wert der Nukleonen und demjenigen der Myonen liegt. Ein Wert von - 0,4 %/Torr scheint allerdings zu hoch zu sein. Die Bleiabschirmung von im Mittel ungefähr 250 g/cm^2 reduziert die Nukleonen auf ca. ein Viertel, so dass der Barometereffekt der totalen Zählrate des 1-lt-Plexiglasrohres in der Abschirmung ungefähr gleich demjenigen der Myonen wird. Eine quantitative Kontrolle gelang v.a. deswegen nicht, weil das Intensitätsverhältnis von Protonen zu Myonen unsicher ist (z.B.: Schopper, 1967, S.419 oder Lal und Peters, 1967).

3.2. ^{85}Kr-Spektren

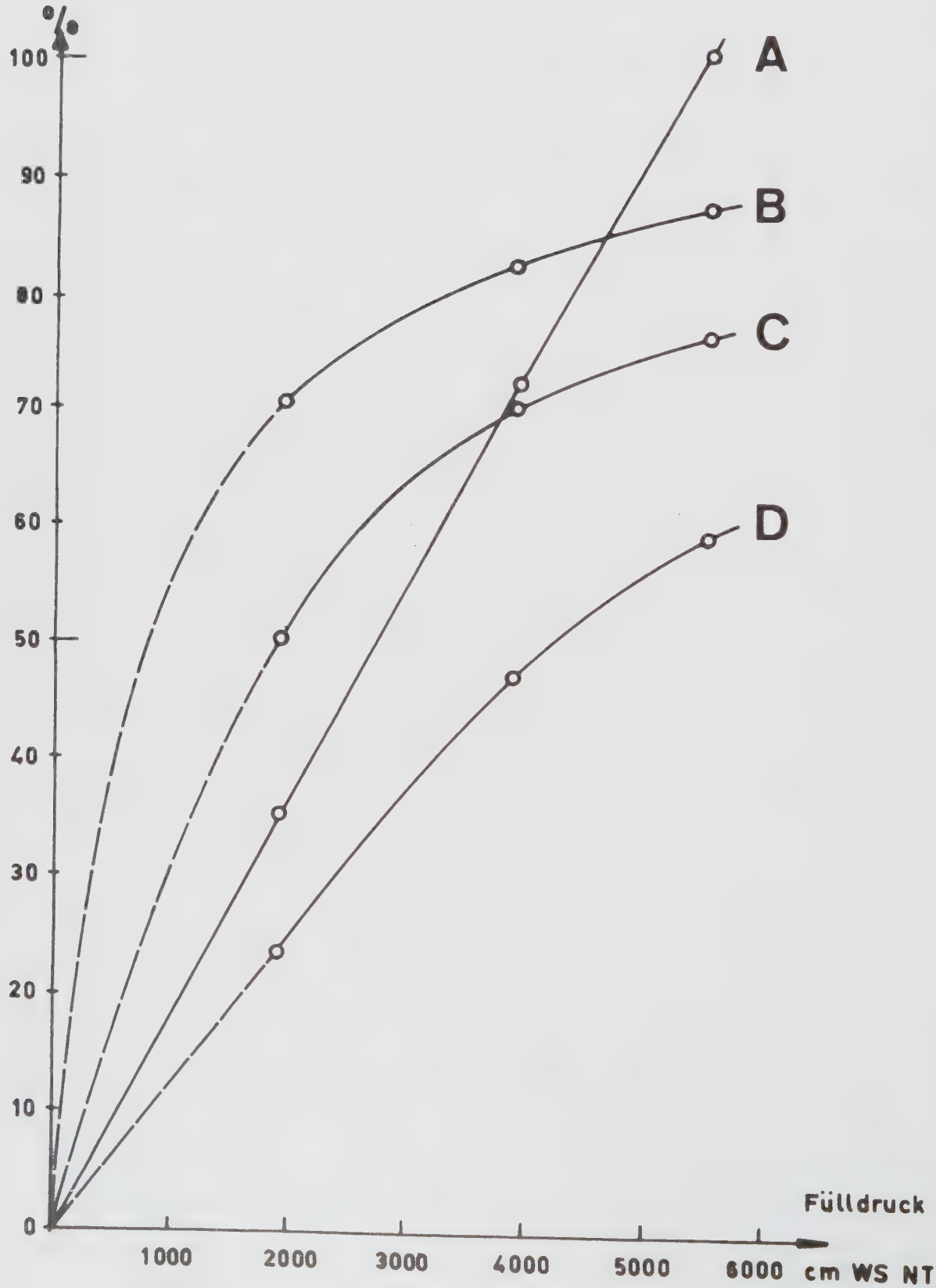
Einer Füllung von 5540 cm WS (Ar + 2 % CH_4) wurden ca. 150 dpm ^{85}Kr beigefügt, um von diesem β-Spektrum, das sich gut als Ersatz für ein ^{39}Ar-Spektrum eignet (Brosi et al. 1950), zu lernen, wie das Zählrohr ein β-Spektrum verformt, wie eine Absolutaktivität bestimmt werden kann, nach welchen Kriterien die Hochspannung einzustellen ist und wie die Abschneideenergien bei der Auswertung zu verwenden sind.

Der mittlere Weg aus dem Rohr von ungefähr 3 cm oder bei 5,5 at von 30 mg/cm^2 lässt erwarten, dass bei diesem Fülldruck β-Teilchen mit einer Energie grösser als ca. 150 keV teilweise in der Wand enden und einen zu kleinen Impuls vortäuschen. Die gemessenen Spektren von ^{85}Kr bestätigen dies indem einerseits die maximale β-Energie von 0,67 MeV gut in eine Eichkurve (vergl. Seite 27) passt, andererseits aber Kurie-Diagramme wegen des grossen Ueberschusses an kleinen Impulsen keine Gerade ergeben. Um doch eine Absolutaktivität bestimmen zu können, wurde das niederenergetische Ende des Spektrums genauer untersucht. Es zeigte sich, dass bei den gewählten Verstärkungsbedingungen auf dem 100-Kanal-TMC (integral) ab 4000 V ein β-Plateau mit 2 % / 100 V Steigung erreicht werden kann. Aus dem Verlauf des Spektrums kann geschlossen werden, dass bei 4200 V und einer abgeschätzten Eingangsempfindlichkeit von 2 keV (vergl. Seite 27) 97 % des β-Spektrums erfasst werden. Später soll zur Identifikation des ^{39}Ar-Spektrums benutzt werden, dass bei dieser Einstellung 87 % der gemessenen ^{85}Kr-Impulse oberhalb 14,4 keV, 76 % oberhalb 30 keV und 59 % oberhalb 60 keV liegen. Solange die Abschneideenergie im linearen Bereich der Verstärkung und die Hochspannung im Gebiet des β-Plateaus liegen, sind diese %-Angaben unabhängig von der angelegten Spannung, wie es für ein Proportionalrohr zu erwarten ist.

Durch Reduktion des Druckes der zuerst verwendeten Füllung von 5540 cm WS auf 3900 cm WS und später auf 1935 cm WS

Figur 11: Beziehungen zwischen Fülldruck und ^{85}Kr-Aktivitäten

Kurve A: TMC total, im Plateau
Kurve B: Abschneideenergie 14,4 keV
Kurve C: Abschneideenergie 30 keV
Kurve D: Abschneideenergie 60 keV



konnte gezeigt werden, dass die im β-Plateau gemessene integrale ^{85}Kr-Aktivität dann genau proportional zum Druck abnimmt, wenn die Hochspannung so eingestellt wird, dass man immer gleich hoch im μ-Plateau misst. Diese Proportionalität, die in Kurve A der Figur 11 dargestellt ist, bedeutet, dass bei der Messung von β-Spektren Kriterien besser mit Hilfe des μ-Spektrums als durch externe Eichquellen erhalten werden. Für kleine Druckabweichungen von einigen 100 Torr indessen darf man ohne Fehler auch das raschere und einfachere Kriterium der externen Quellen zur Einstellung der Hochspannung benutzen. Für diese Art der Hochspannungseinstellung, die wiederum sehr ähnliche Resultate liefert wie das μ-Kriterium, ist in Figur 11 weiter dargestellt, wie sich die gemessenen ^{85}Kr-Impulsraten oberhalb einer Abschneideenergie zur integralen Zählrate als Funktion des Druckes verhalten. Der Kurve B entspricht eine Abschneideenergie von 14,4 keV, der Kurve C 30 keV und der Kurve D 60 keV. Der Verlauf dieser Kurven kann damit erklärt werden, dass bei kleineren Drucken, aber konstant gehaltener Abschneideenergie, das Spektrum energieärmer wird und zwar bei höherer Abschneideenergie rascher als bei niederer. Diese Kurven sollen später erlauben, für verschiedene Fülldrucke von einer gemessenen Impulsrate oberhalb einer geeignet gewählten Abschneideenergie auf die totale Impulsrate zu schliessen.

3.3. Messungen der atmosphärischen ^{39}Ar-Aktivität und von modernem Argon verschiedener Jahrgänge

In den Tabellen 12 und 13 sind die Messresultate von 23 gemessenen Proben zusammengestellt. Es sind angegeben: Probennummerierung, Gewinnungsjahr des Argons und eventuell Beimischungen, wobei *) bedeutet, dass das gleiche Gas zum 2. oder 3. Mal gefüllt wurde, Fülldruck bei 0^{o} C (Eichgenauigkeit des Instruments: $\pm$ 1,3 %; Reproduzierbarkeit: $\pm$ 1 $^{o}/oo$), mittlerer Luftdruck während der Messung und grösste Abweichungen davon während mindestens 200 Minuten, negative Hochspannung, Messdauer, Zählraten für vier verschiedene Abschneideenergien (nur für Probe 2 Netto-Aktivität; sonst Nulleffekt + Probenaktivität) und P-Werte der χ^2-Teste (Evans, 1955). Diese Resultate sind in den Figuren 12 und 13 veranschaulicht, wobei ein Barometereffekt von - 0,0018 cpm/Torr berücksichtigt wurde (siehe Seite 36). Da zwischen den beiden Messerien an der Elektronik wesentliche Veränderungen vorgenommen werden mussten, sind die Werte in Tabelle 12 mit denjenigen in Tabelle 13 nicht direkt vergleichbar. Für alle Proben sind aber Hochspannung und Abschneideenergien immer gleich mit externen ^{129}I- und ^{57}Co-Quellen bestimmt worden.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist mit verschiedenen neuen Füllungen von Argon aus dem Jahr 1961 untersucht worden. Der Anstieg von Probe 1 zu Probe 3 kann als geringer Memory-Effekt der verwendeten ^{85}Kr-Aktivität erklärt werden. Möglicherweise ist die gleichmässige Abnahme der Zählraten der Proben 11, 13, 16, 17, 19 und 21 zum Teil auf die Abnahme dieser ^{85}Kr-Aktivität zurückzuführen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist v.a. für die 2. Serie gut, während das Resultat der Probe 10 herausfällt. Dieses Resultat muss als unsicher angesehen werden, weil während dieser Messung Instabilitäten in der elektronischen Verstärkung auftraten. Die Resultate der Proben 3 und 4 bedeuten, dass geringe Sauerstoff-Beimischungen den Nulleffekt nicht verändern.

Tabelle 12: Nachweis der ^{39}Ar-Aktivität, Serie 1

Nr	Füllung	Fülldruck (cm WS bei 0^{o} C)	Mittlerer Luftdruck (Torr)	Hoch-spannung (V)	Mess-dauer (Min)	Elektronik Z5 (> 10 mV d.h. ca. > 4 keV) (cpm)	TMC total (>4,8 mV d.h. ca. > 2 keV) (cpm)	TMC ≥ 14,4 keV (cpm)	TMC ≥ 30 keV (cpm)	P-Wert des χ^2- Testes (%)
1	Ar - 1961	5540	716	4188	1350	1,92 ± 0,037	2,61 ± 0,044	1,64 ± 0,035	1,42 ± 0,032	-
2	^{85}Kr + Ar	5540	-	4188	-	133,1	139,8	122,1	106,4	-
3	Ar - 1961 (+200 ppm O_2)	5540	716,5	4185	1042	1,99 ± 0,05	2,70 ± 0,057	1,75 ± 0,046	1,52 ± 0,043	-
4	Ar - 1961 (+800 ppm O_2)	5540	714	4202	1232	1,99 ± 0,04	2,74 ± 0,052	1,75 ± 0,039	1,54 ± 0,04	-
5	Ar - 1961 (aus Kö)	5550	711	4219	1519	2,04 ± 0,036	2,69 ± 0,042	1,75 ± 0,034	1,53 ± 0,032	-
6	NE	5235	714 $^{+1}_{-2}$	4090	3896	1,58 ± 0,020	2,13 ± 0,024	1,30 ± 0,019	1,13 ± 0,017	60
7	Ar - 1940	5235	710,5 $^{+7}_{-9}$	4089	6261	2,08 ± 0,018	2,70 ± 0,021	1,77 ± 0,017	1,54 ± 0,016	21
8	Ar - 1961	5235	718 $^{+1}_{-3}$	4083	2934	2,05 ± 0,026	2,65 ± 0,030	1,76 ± 0,025	1,53 ± 0,023	71
9	NE *)	5285	712,5 $^{+7}_{-10}$	4103	9566	1,57 ± 0,013	2,14 ± 0,015	1,27 ± 0,012	1,10 ± 0,011	89
10	Ar - 1961	5310	716 $^{+6}_{-5}$	4092	3832	1,93 ± 0,023	2,55 ± 0,026	1,63 ± 0,021	1,42 ± 0,019	26

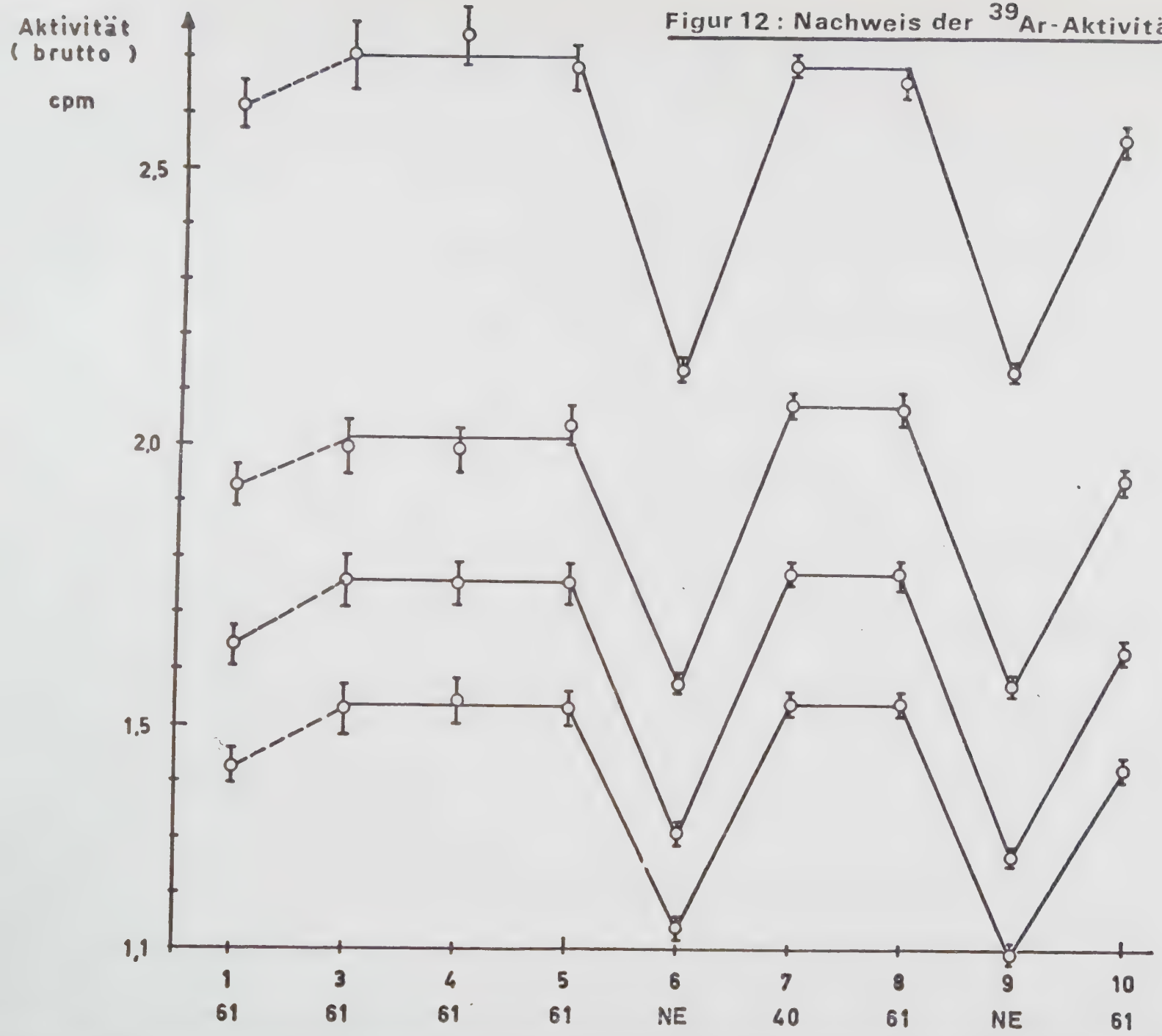
Tabelle 13: ^{39}Ar-Aktivitäten von Proben verschiedener Jahrgänge

Nr	Füllung	Fülldruck (cm WS bei 0° C)	Hoch-spannung (V)	Mittlerer Luftdruck (Torr)	Mess-dauer (Min)	Elektronik Z5 (> 8,8 mV) (cpm)	TMC total (> 4,4 mV) (cpm)	TMC ≥ 14,4 keV (cpm)	TMC ≥ 30 keV (cpm)	P (%)
11	Ar - 1961	5230	4101	718 $^{+3}_{-4}$	3491	2,19 ± 0,025	2,48 ± 0,027	1,61 ± 0,021	1,42 ± 0,02	71
12	Ar - 1965	5340	4137	716 $^{+7}_{-7}$	5329	2,15 ± 0,020	2,44 ± 0,021	1,55 ± 0,017	1,365 ± 0,016	4
13	Ar - 1961	5280	4127	723 $^{+4}_{-6}$	3910	2,17 ± 0,024	2,46 ± 0,025	1,54 ± 0,020	1,36 ± 0,019	30
14	Ar - 1959	5330	4229	713 $^{+2}_{-5}$	5033	2,11 ± 0,021	2,42 ± 0,022	1,555 ± 0,018	1,37 ± 0,016	62
15	Ar - 1940	5300	4121	721 $^{+2}_{-5}$	4363	2,32 ± 0,023	2,62 ± 0,024	1,71 ± 0,020	1,50 ± 0,019	3
			4137	723,5 $^{+2}_{-1}$	2092	2,16 ± 0,032	2,44 ± 0,034	1,545 ± 0,027	1,36 ± 0,026	76
16	Ar - 1961	5300	4127	708 $^{+2}_{-3}$	5465	2,10 ± 0,02	2,37 ± 0,021	1,526 ± 0,017	1,35 ± 0,016	60
17	Ar - 1961	5300	4123	719 $^{+3}_{-3}$	4689	2,05 ± 0,021	2,32 ± 0,022	1,505 ± 0,018	1,33 ± 0,017	78
18	Ar - 1940 *)	5300	4126	721 $^{+4}_{-9}$	6512	2,03 ± 0,018	2,32 ± 0,019	1,503 ± 0,015	1,33 ± 0,014	30
19	Ar - 1961	5300	4130	706 $^{+12}_{-10}$	4214	2,03 ± 0,022	2,29 ± 0,023	1,513 ± 0,019	1,34 ± 0,018	20
20	NE *)	5190	4083	709 $^{+5}_{-5}$	6205	1,68 ± 0,0165	1,95 ± 0,018	1,185 ± 0,014	1,050 ± 0,013	64
21	Ar - 1961	5185	4087	710,5 $^{+5}_{-8}$	5543	2,01 ± 0,019	2,32 ± 0,020	1,488 ± 0,016	1,310 ± 0,015	27
22	Ar - 1967	5190	4086	707,5 $^{+11}_{-7}$	5093	2,00 ± 0,020	2,32 ± 0,021	1,486 ± 0,017	1,306 ± 0,016	54
23	Ar-1961 Kö	5180	4076	715 $^{+5}_{-8}$	7992	1,94 ± 0,016	2,22 ± 0,017	1,452 ± 0,014	1,283 ± 0,013	58

Tabelle 14: Netto-^{39}Ar-Aktivitäten (cpm/ca. 4,8 lt Ar)

Differenz der Proben	Elektronik Z5	TMC total	TMC ≥ 14,4 keV	TMC ≥ 30 keV
3 + 4 + 5 - 6 (1961 - NE 6)	0,429 ± 0,032	0,577 ± 0,038	0,448 ± 0,030	0,397 ± 0,028
7 - 6 (1940 - NE 6)	0,496 ± 0,027	0,559 ± 0,032	0,461 ± 0,025	0,398 ± 0,023
8 - 6 (1961 - NE 6)	0,485 ± 0,033	0,527 ± 0,038	0,462 ± 0,031	0,402 ± 0,029
7 - 9 (1940 - NE 9)	0,506 ± 0,022	0,556 ± 0,026	0,497 ± 0,021	0,434 ± 0,019
8 - 9 (1961 - NE 9)	0,495 ± 0,029	0,524 ± 0,034	0,498 ± 0,028	0,438 ± 0,025
10 - 9 (1961 - NE 9)	0,367 ± 0,026	0,419 ± 0,030	0,365 ± 0,024	0,325 ± 0,022
19 + 21 - 20 (1961 - NE 20)	0,342 ± 0,022	0,355 ± 0,023	0,314 ± 0,019	0,274 ± 0,018

Figur 12 : Nachweis der ^{39}Ar-Aktivität



Abschneideenergie :

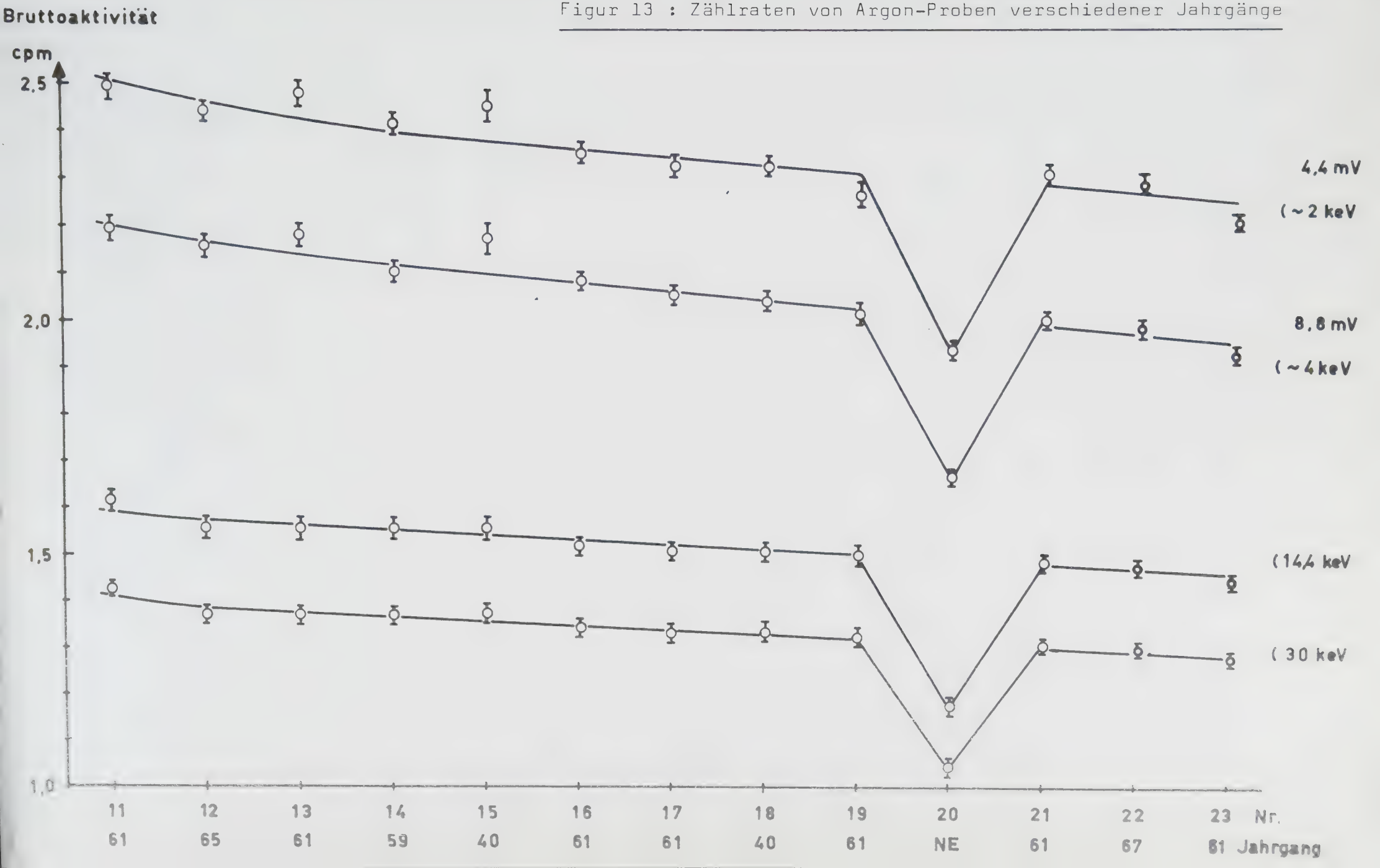
4,8 mV (~2 keV)

10 mV (~4 keV)

14,4 keV

30 keV

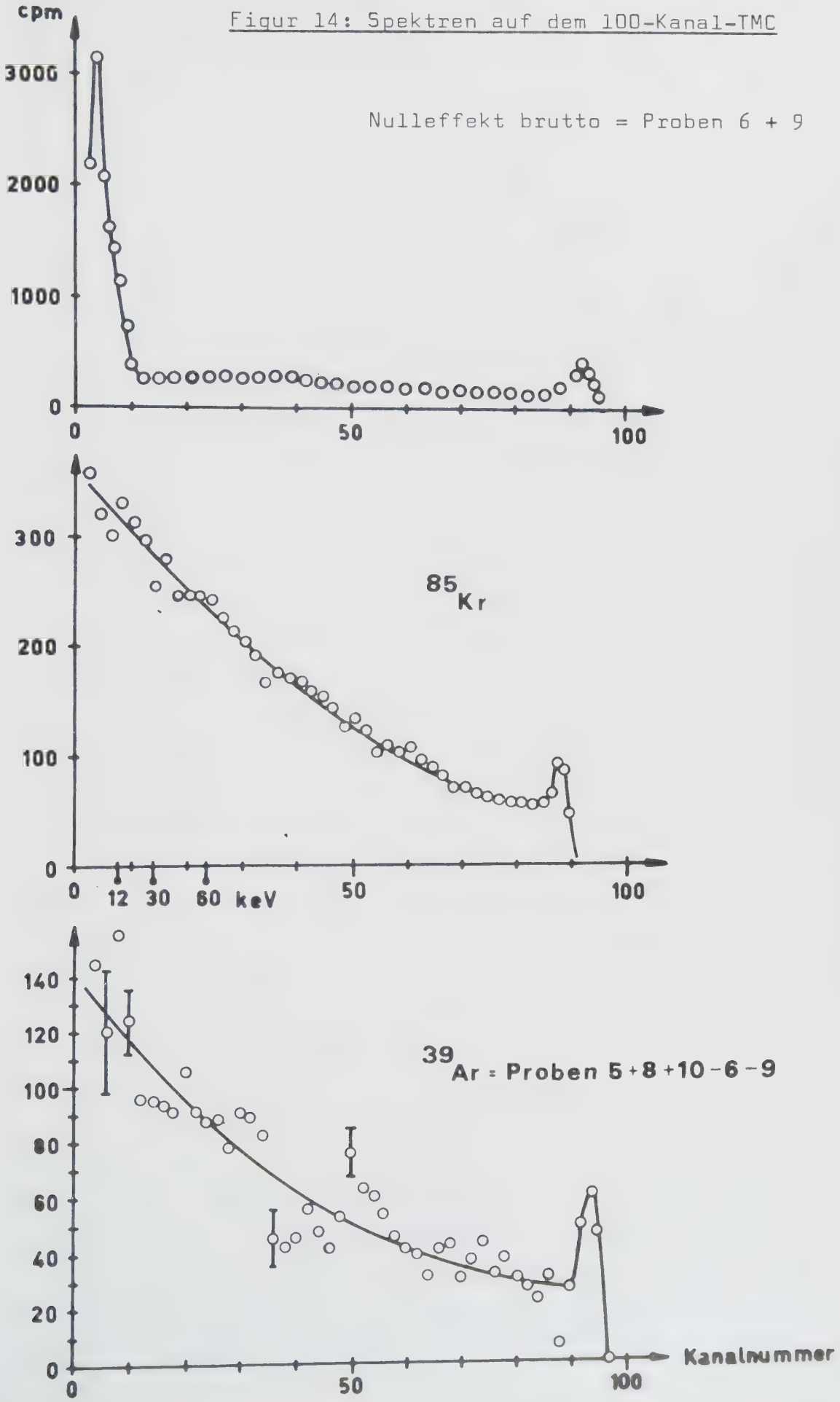
Figur 13 : Zählraten von Argon-Proben verschiedener Jahrgänge



Obschon das Nulleffektgas als Proben 6, 9 und 20 jeweils deutlich niedriger zählte als modernes Argon, fällt auf, dass für die Netto-^{39}Ar-Aktivitäten zwei Werte berechnet werden können. Wie aus Tabelle 14 ersichtlich ist, wird die Differenz zwischen den Proben 20 und 21 oder 19 und zwischen 9 und 10 auch dann ca. 30 % niedriger als z.B. die Differenzen 7 - 6, 8 - 6, 7 - 9, 8 - 9, oder 3 + 4 + 5 - 6, wenn die Barometerkorrekturen berücksichtigt sind. Ein grösserer Barometereffekt ist nicht angezeigt; höchstens ist zu beachten, dass natürlich die χ^2-Teste schlechtere P-Werte ergeben, wenn der Luftdruck während der Messdauer einer Probe stark schwankt.

Man kann versuchen, abzuklären, welcher der beiden Werte stimmt, indem man die Netto-Spektren untereinander und mit den ^{85}Kr-Spektren vergleicht. Ein Beispiel eines ^{39}Ar-Spektrums mit einigen 1-σ-Standartabweichungen ist zusammen mit einem ^{85}Kr-Spektrum und mit einem Brutto-Nulleffektspektrum in Figur 14 dargestellt. Der Verlauf aller ^{39}Ar-Spektren ist ungefähr so, wie man ihn von ^{85}Kr her erwartet. Insbesondere fehlt die beim Nulleffekt (brutto) deutlich sichtbare Häufung kleiner Impulse. Die grossen statistischen Fehler erlauben aber nicht, zu entscheiden, ob eine Messung verfälscht ist. Es kann also z.B. nicht eindeutig geschlossen werden, dass während der Messung der Probe 20 nicht alle Impulse richtig gesperrt worden seien, weil beim Differenzenspektrum 19 - 20 in den ersten Kanälen einige negative Werte auftreten. Wiederholte Sperrteste haben auch keine solchen Unregelmässigkeiten in der Antikoinzidenzstufe gezeigt. Wegen der Grösse der statistischen Fehler ist es klar, dass man aus dem Verlauf der Spektren die gesuchte Differenz von ca. 0,1 cpm für die ^{39}Ar-Aktivität nicht finden kann. Der Versuch, auszurechnen, wieviele Prozente der Netto-Aktivität oberhalb der Abschneideenergien liegen, ergibt wieder eine Uebereinstimmung mit den von ^{85}Kr her erwarteten Werten (vergl. Figur 11). Die statistisch erlaubten Schwankungen dieser Prozentzahlen verhindern aber das eindeutige

Figur 14: Spektren auf dem 100-Kanal-TMC



Auffinden eines Messfehlers, auch wenn z.B. bei der Differenz 8 - 9 relativ viele hochenergetische Impulse vorhanden sind.

Als Ursache dieser zwei Resultate für die ^{39}Ar-Aktivität kommen unseren Erachtens elektronische Störungen (z.B. infolge schlechter Erdung) nicht in Frage, weil regelmässige Störteste bei ca. - 500 V je während mindestens 1000 Minuten und die Resultate der beiden Printer (siehe Figur 4) keine Hinweise darauf ergaben. In kürzeren Testversuchen ist nachgewiesen worden, dass während der elektronischen Umformung auch keine Sperrimpulse verloren gehen. Da weiter die benötigte Hochspannung mit Hilfe externer Quellen sehr genau bestimmt werden konnte und für das Nulleffektgas praktisch gleich gross ist wie für modernes Argon, kommt als Ursache nicht in Frage, dass während des Zurückfrierens oder Füllens der Nulleffektprobe die einmalig beigefügte Menge CH_4 zum Teil abgetrennt worden wäre und sich deswegen die Zähleigenschaften geändert hätten. Die gemessenen Linienbreiten haben gezeigt, dass die aus dem Plexiglasrohr entgaste Substanz durch CO_2-Alkohol-Kältemischung zum grössten Teil vor einer neuen Füllung abgetrennt werden konnte. Es kann aber nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass eine "Alterung" des Nulleffektgases bei der 3. Füllung zu Nachimpulsen führte, obschon die Impulse der Probe 20 während längerer Zeit auf einem Kathodenstrahloszillographen beobachtet worden waren. Während der Füllung oder Rücknahme der Proben 6, 9 oder 20 traten keine Hinweise auf, dass die Probe in der Füllanlage mit Luft verseucht worden wäre. Eine Kontamination mit T kommt auch nicht in Frage, da die Differenz der ^{39}Ar-Aktivitäten auch über 30 keV auftritt. Wir können auch keine nachträgliche Verseuchung mit ^{14}C zur Erklärung der Differenz annehmen. Das Al-Vorratskölbchen, in welches die Probe 6 zurückgefroren wurde, ist vor der Verwendung getestet worden, indem das Argon der Probe 5 vor der Messung 10 Tage ins Kölbchen eingeschlossen war und nachher als Pro-

be 5 keine grössere Aktivität aufwies als die übrigen modernen Proben. Da aber die statistischen Unsicherheiten dieser Messung grösser sind als normalerweise, und da sich das Gas der Probe 20 ca. 10 Mal länger im Kölbchen aufhielt, ist eine Kontamination durch das Probengefäss noch nicht völlig auszuschliessen. Deswegen wurde als Probe 23 eine Mischung der Proben 13 und 19 gemessen, welche ungefähr 3 Wochen in einem andern Aluminium-Probenbehälter eingeschlossen waren. Da auch hier kein Anzeichen einer Kontamination auftrat, kann für Probe 20 als obere Grenze einer nachträglichen Verseuchung im Probengefäss höchstens ein Wert von ca. 0,02 cpm/Füllung angenommen werden. Man kann weiter vermuten, dass sich ein Teil derjenigen Aktivität, um welche der Nulleffekt des Rohres im Laufe der Messzeit abgenommen hat (siehe Figur 13), auf die in dieser Zeit gemessenen Proben verteilt. Berücksichtigt man, dass die Differenz zwischen den Proben 13 und 23 vorwiegend Impulse von Energien kleiner als 14 keV betrifft, so lässt sich für Probe 20 eine weitere nachträglich dazugekommene Aktivität von höchstens 0,02 cpm angeben. Total könnte also im Maximum für Probe 20 eine um 0,04 cpm höhere Aktivität erklärt werden, was aber für die aus Tabelle 14 ersichtlichen Differenzen der Netto-^{39}Ar-Aktivitäten nicht ausreicht.

Zur Berechnung des höheren ^{39}Ar-Aktivitätswertes wurde die Differenz 3 + 4 + 5 - 6 nicht benutzt, weil die umgerechneten Nettoimpulsraten oberhalb 14,4 keV und oberhalb 30 keV und diejenige des TMC total nicht mit derjenigen der Elektronik Z 5 übereinstimmen. Wenn die Proben 6 und 9 als Nulleffekt benutzt werden, erhält man eine mittlere Impulsrate von 0,113 cpm/lt Ar NTP und 0,076 cpm/lt Ar, wenn die Differenz 19 + 21 - 20 verwendet wird, wobei das tote Volumen entsprechend Tabelle 6 berücksichtigt ist. Es kann abgeschätzt werden, dass ungefähr 1,5 % aller β^--Teilchen in die Zählrohrwand laufen, bevor sie mehr als 2 keV Energie im Zählgas verloren haben. Falls diese Abschätzung zusammen mit dem Verlust des β-Spektrums im Zählvolumen selbst (siehe S. 37)

von ca. 3 % berücksichtigt wird, erhält man:

aus Proben 6, 7, 8, 9	0,12 dpm ^{39}Ar/lt Ar	$\pm$ 4 %
aus Proben 19, 20, 21	0,08 dpm ^{39}Ar/lt Ar	$\pm$ 6,5 %
im Mittel	0,10 dpm ^{39}Ar/lt Ar	$\pm$ 20 %

Für die ersten beiden Werte sind nur die statistischen Standartabweichungen angegeben, während der Fehler des Mittelwertes die Unsicherheit bei der Reproduzierbarkeit zu berücksichtigen versucht.

Um experimentell abzuklären, ob die Bomben-Tests einen Beitrag zur ^{39}Ar-Produktion geleistet haben, wurden Argonproben verschiedener Jahrgänge untereinander verglichen (Tabellen 12 und 13, Figuren 12 und 13). Die Vorbombenprobe enthielt nach nachträglichen massenspektrometrischen Messungen 0,5 % H_2 und 0,16 % CO_2, was die Zähleigenschaften möglicherweise leicht zu verändern vermochte. Ausserdem war sie an ^{38}Ar eindeutig leicht abgereichert (0,056 % $\pm$ 0,003 anstatt 0,063 %), so dass wir nicht ganz sicher waren, ob bei der Gewinnung im Jahre 1940 die ^{39}Ar-Konzentration unverändert geblieben war. Deswegen entschlossen wir uns, auch Argon aus den Jahren 1959, 1961, 1965 und 1967 zu messen. Wie vor allem aus den Resultaten mit Abschneideenergien von 14,4 keV oder 30 keV ersichtlich ist, weist keine der 6 gemessenen Proben auf einen "Bomben-Effekt" hin. Das Vorbombenargon zeigt als Proben 7 und 15 2. Hälfte (die erste Hälfte der Messung fiel vermutlich wegen elektronischer Störungen aus dem Rahmen und wurde gestrichen) für kleine Energien innerhalb 2σ-Abweichungen eine leicht erhöhte Aktivität. Als Probe 18 stimmt das Resultat aber mit denjenigen von modernem Argon überein. Da der χ^2-Test der Probe 12, nicht aber das Resultat, unbefriedigend war, wurde diese Messung wiederholt, ergab aber als Probe 22 Uebereinstimmung

mit den Messwerten von Argon aus dem Jahre 1961. Wie das Resultat der Probe 14 zeigt, bewirken die 0,3 % N_2 in diesem Argon wohl eine Erhöhung der Hochspannung um ca. 100 V, aber die Aktivität stimmt mit denjenigen anderer moderner Proben überein.

Zusammenfassend schätzen wir, dass die Bomben-Tests bis heute nicht mehr als 5 % zur atmosphärischen ^{39}Ar-Aktivität beigetragen haben, d.h. weniger als 0,005 dpm/lt Ar. Dies darf daraus geschlossen werden, dass die Jahrgänge 1940 und 1959 gleiche Aktivität aufweisen wie Argon aus den Jahren 1961 oder später, und dass Argonproben der Gewinnungsjahre 1961 bis 1967 keine systematische Zunahme der Aktivität zeigen.

3.4. Diskussion der Messungen

Zunächst soll gezeigt werden, dass das aus dem Erdgas Navajo-C-1 (Zartman et al., 1961) gewonnene Argon vermutlich keine ^{39}Ar-Aktivität aufweist. Da in Abschnitt 1 schon nachgewiesen worden ist, dass während der Aufarbeitung kein Luftargon eindringen konnte, und da die seit 1961 auf Meereshöhe mögliche ^{39}Ar-Produktion im geförderten Erdgas vernachlässigt werden kann, ist nur noch die unterirdische Erzeugung von ^{39}Ar zu untersuchen. Dafür kommt vorwiegend der μ^--Einfang im ^{40}K, aus welchem auch das ^{40}Ar durch Zerfall entstanden ist, in Frage. Nach Lal und Peters (1967, S. 586) kann für eine Tiefe von 1900 m oder 500 at die Grössenordnung der pro Jahr und g ^{40}K eingefangenen μ^- abgeschätzt werden. Vergleicht man damit die pro Jahr durch den radioaktiven Zerfall aus 1 g ^{40}K entstandene Menge ^{40}Ar, so erhält man ein Verhältnis für diese Produktionsraten von ungefähr $^{39}Ar/^{40}Ar \approx 2 \cdot 10^{-19}$. Da das Erdgas sicher mehr als 10^4 Jahre alt ist, ist die spezifische Aktivität kleiner als 10^{-6} dpm/lt Ar. Somit wird unterirdisch auch dann keine störende ^{39}Ar-Aktivität erzeugt, wenn der Ort der Erdgas-^{40}Ar-Entstehung wesentlich höher liegt als die Tiefe,

aus der das Erdgas gefördert worden ist.

Auf Grund einer groben Abschätzung ist es nicht von vornherein auszuschliessen, dass die Bomben-Tests zur ^{39}Ar-Produktion beigetragen haben. Diese provisorische Rechnung soll die Anzahl Neutronen oberhalb 10 MeV der bisherigen Bombenversuche mit derjenigen der kosmischen Strahlung in den letzten 380 Jahren (= mittlere Lebensdauer von ^{39}Ar) vergleichen. Grundlagen zur Abschätzung sind: Demmig et al., 1961; Pictet 1961 und Schopper et al., 1967.

Die meist bei Fusionsbomben (^{6}Li, D) verwendeten Reaktionen

$$^{6}Li + n \longrightarrow T + {}^{4}He$$
$$T + D \longrightarrow {}^{4}He + n$$

setzen zusammen 22,4 MeV Energie frei. Mit Hilfe der Umrechnung 1 kT $\longleftrightarrow$ $4{,}2 \cdot 10^{19}$ erg kann berechnet werden, dass für die bis 1962 gezündete totale Fusionsenergie von 300 MT ca. $3{,}5 \cdot 10^{29}$ Fusionsreaktionen abgelaufen sind, so dass ebensoviele Neutronen von je 14,1 MeV entstanden sind. Mindestens 50 % dieser hochenergetischen n werden im Plasma selbst oder im Bombenmantel auf weniger als 10 MeV abgebremst oder eingefangen, so dass man als obere Grenze für die Anzahl 14,1-MeV-Neutronen, die zur ^{39}Ar-Produktion beitragen können, einen Wert von $1{,}7 \cdot 10^{29}$ erhält. Da der Einfluss der Bombenkonstruktion und -grösse auf den Verlust an 14,1 MeV-Neutronen nicht leicht zu berücksichtigen ist, kann obiger Wert für die totale Anzahl Neutronen leicht um einen Faktor 10 zu hoch sein.

Zur Berechnung der Neutronen der kosmischen Strahlung wird der experimentell bestimmte Gleichgewichtsneutronenfluss in einer Höhe von 200 g/cm^2 und einer geomagnetischen Breite von 44^{o} benutzt. Durch Integration des differentiellen Neutronenflusses von 10 MeV bis 100 MeV erhält man nach Schopper, 1967, S. 493, 0,4 Neutronen/sec cm^2. Multipliziert mit der Erdoberfläche und 380 Jahren erhält man für die totale Anzahl Neutronen in dieser Höhe $2{,}5 \cdot 10^{28}$. Diese Zahl ist

sicher wesentlich zu klein, da einerseits der Gleichgewichtsfluss in höheren Luftschichten nach theoretischen Ueberlegungen grösser ist (z.B. in 60 g/cm^2 um einen Faktor 4; Neutronenverlustfluss aus der Atmosphäre < 10 %), und da andererseits über die differentielle Produktionsrate in allen Höhen der Atmosphäre integriert werden sollte und nicht nur der Gleichgewichtsfluss in einer Höhe betrachtet werden kann. Somit kann für die Anzahl Neutronen der kosmischen Strahlung, die zur ^{39}Ar-Produktion beitragen können, ein Wert von 10^{29} Neutronen angegeben werden, der nach unseren Schätzungen um einen Faktor 10 zu klein sein kann. Aus diesen Abschätzungen ist ersichtlich, wie notwendig sorgfältige Messungen zur Abklärung des Bomben-Effektes sind, da die Anzahl der Neutronen der Bombentests und diejenige der kosmischen Strahlung von ähnlicher Grössenordnung sind.

In Tabelle 15 sind die an verschiedenen Argonproben massenspektrometrisch gemessenen Volumen-Verhältnisse Ar/Kr zusammengestellt.

Tabelle 15: Gehalt an Kr im käuflichen Argon

Gewinnungsjahr des Ar aus der Luft und Lieferfirma	Verhältnis Ar/Kr
1959, Philips	$(7{,}6 \pm 2{,}5)\cdot 10^7$: 1
1961, Carba	$3{,}2\cdot 10^7$, Unsicherheit: Faktor 3
1963, Carba	$(1{,}5 \pm 1{,}2)\cdot 10^7$: 1
1965, Carba	$(4 \pm 1{,}2)\cdot 10^7$: 1
1965, Carba	$> 6 \cdot 10^7$: 1

Im Mittel enthält also 1 lt Argon noch $2\cdot 10^{-5}$ cm^3 Kr, was nach Messungen von Ehhalt et al. (1963) z.B. für das Gewinnungsjahr 1965 einer ^{85}Kr-Aktivität von $4\cdot 10^{-4}$ dpm entspricht. Diese ist um Grössenordnungen kleiner als die gemessene ^{39}Ar-Aktivität von 0,1 dpm/lt Ar.

Eine Kontamination der Ar-Proben durch ^{14}C oder T im Methan ist deswegen auszuschliessen, weil für alle Proben das glei-

che Methan verwendet wurde, welches für ^{14}C-Datierungen auch als Nulleffektgas dient.

Um die gemessene ^{39}Ar-Aktivität nochmals zu kontrollieren, und um mit diesem Isotop Datierungen durchführen zu können, ist eine Verbesserung der Stabilität der Elektronik unbedingt nötig. Ferner ist es empfehlenswert, den Nulleffekt weiter zu erniedrigen, damit allfällige Störungen besser erkennbar, Barometerschwankungen weniger wirksam und die statistischen Fehler kleiner werden. Eine Nulleffektsreduktion scheint v.a. durch Verwendung einer weniger aktiven Folie oder Goldbedampfung auf den Endstücken möglich. Die Nulleffektsrate einer C_2H_4-Füllung von 1 at Druck war nämlich nicht wesentlich niedriger als diejenige der Ar-Füllungen von 5 at Druck, so dass der Beitrag der γ-Strahlen von aussen nicht gross sein kann. Weil ferner der Nulleffekt dieser C_2H_4-Füllung durch 5 cm Paraffin rund um die Abschirmung nicht wesentlich verkleinert wurde, scheinen auch Neutronen keinen grossen Beitrag zu liefern. Die Verwendung eines dünnen Cd-Bleches rund um die innersten 2 cm Blei würde allerdings die Neutronen wirksamer reduzieren. Der freilich unsichere Barometereffekt und frühere Nulleffektsmessungen (Loosli, 1963) lassen erwarten, dass der Nulleffekt auch merklich reduziert würde, wenn die Messungen unterirdisch durchgeführt werden könnten.

Voraussetzung für Probendatierungen mit ^{39}Ar ist die nochmalige Bestimmung der Differenz zwischen modernem Ar und einem womöglich neuen Nulleffektgas. Als neue inaktive Probe käme nochmals Argon in Frage, das aus dem amerikanischen Erdgas abgetrennt würde. Aufschlussreicher wäre es, aus mehr als 1500-jährigem, mit ^{14}C datierten Eis (z.B.: Oeschger et al. 1966) Argon zu extrahieren (vergl. Abschnitt 4). Eventuell könnte auch mit ^{40}Ar-Nulleffektgas, welches am schweren Ende in langen Thermodiffusionskolonnen stark an ^{39}Ar abgereichert ist, eine untere Grenze für die ^{39}Ar-Aktivität bestimmt werden. Die Möglichkeit, mit einer geeigneten Mischung, z.B. aus Vorbombenkrypton, Neon und einem organi-

schen Zusatz, ein Nulleffektgas zu konstruieren, das sich ähnlich wie Ar verhalten sollte, scheint uns höchstens zur Kontrolle der Grössenordnung der ^{39}Ar-Aktivität verwendbar. Dies würde jedenfalls voraussetzen, dass die Herkunft der Nulleffektsbeiträge besser bekannt ist.

Eine naheliegende aber doch problematische Möglichkeit, die ^{39}Ar-Aktivität von Luftargon zu messen, besteht in der Verwendung von Proben, die an ^{39}Ar angereichert sind. Während der Abtrennungsarbeiten im Physikalisch-Chemischen Institut Zürich musste ich feststellen, dass es nicht mehr möglich ist, herauszufinden, an welcher Stelle der Thermodiffusionskolonnen die von Prof. Clusius zurückgelassenen Proben entnommen worden waren, so dass eine Bestimmung des Anreicherungsfaktors unmöglich ist. Mit diesen Proben muss man ausserdem deswegen vorsichtig sein, weil man nicht weiss, ob zu ihrer Gewinnung HCl usw. (Clusius und Flubacher, 1958) verwendet wurde. Spuren dieses Zwischengases könnten z.B. die Zähleigenschaften des Gases verändern oder möglicherweise T enthalten.

Nach Clusius und Flubacher (1958), Clusius und Varde (1962) und Clusius und Varde (1963) scheint es am zweckmässigsten, eine Fraktion zu verwenden, deren ^{40}Ar/^{38}Ar-Verhältnis ungefähr 1 ist. Auch bei einer Neugewinnung einer solchen Mittelfraktion scheint die Berechnung des Anreicherungsfaktores von ^{39}Ar nicht genau genug möglich, vor allem dann, wenn grosse Mengen Ausgangsmaterial verwendet würden. Bei Verwendung kleinerer Mengen Argon ist es nicht mehr sicher, ob man durch die Vergrösserung der spezifischen Aktivität und durch die Verkleinerung der Probenmenge, d.h. durch eine Nulleffektsreduktion, etwas gewinnt.

4. Ausblick auf mögliche Anwendungen der ^{39}Ar-Methode

Die Anwendungen einer Datierungsmethode mit ^{39}Ar erstrekken sich vorwiegend auf die Gebiete Ozeanographie, Glaziologie und Hydrologie; als Anwendungen der Messtechnik werden wir zunächst versuchen, ^{81}Kr und ^{37}Ar nachzuweisen, was aber hier nicht weiter diskutiert werden soll.

Im Folgenden werden zuerst einige allgemeine Vor- und Nachteile einer ^{39}Ar-Datierungsmethode erwähnt. Wie bei der Verwendung von ^{14}C oder T zur Datierung, benutzt man ein Isotopenverhältnis des gleichen Elementes. Dies hat den Vorteil, dass man sich nicht auf die Menge des Trägers (Wasser, Eis), aus dem das zur Datierung verwendete Isotop extrahiert wurde, bezieht, wie dies z.B. bei ^{32}Si oder ^{210}Pb nötig ist. So haben meteorologische Bedingungen keinen Einfluss, und es ist nicht nötig, die Ausbeute der Extraktion zu kennen.

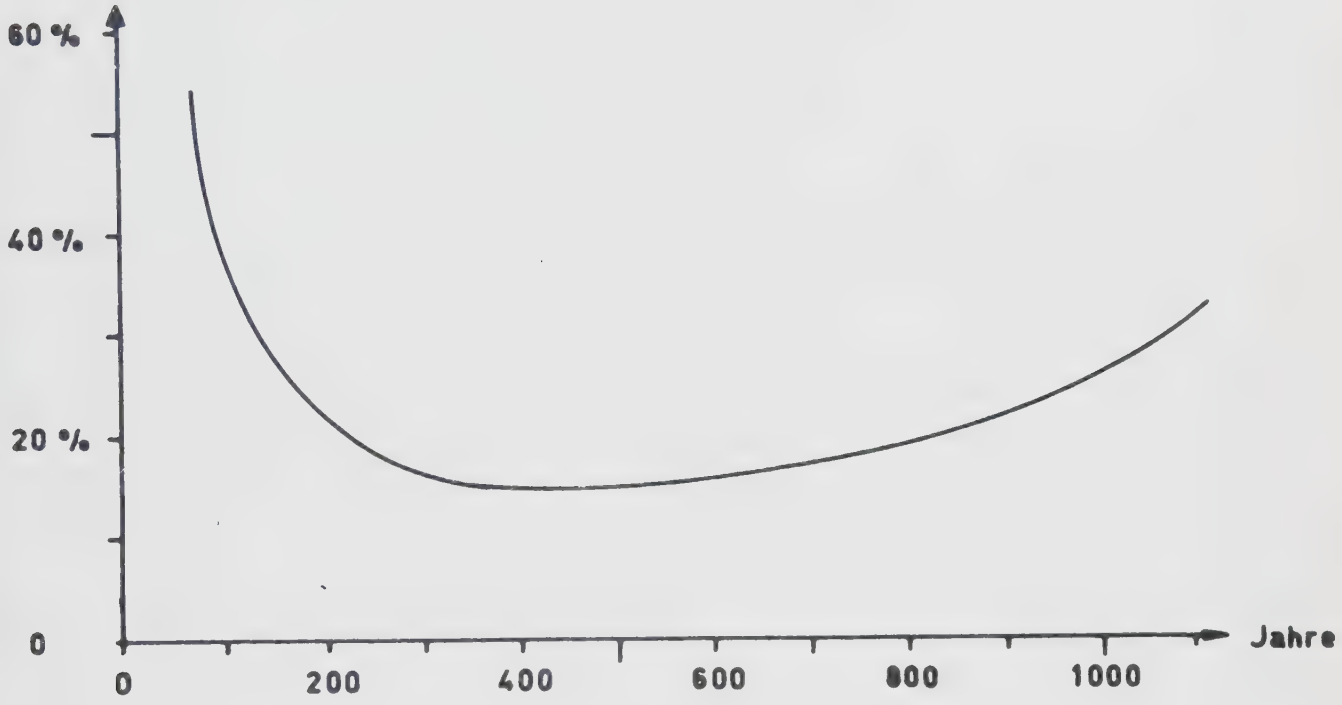
Die Halbwertszeit und die statistischen Fehler der Messungen (vergl. Figur 15) bewirken, dass die Datierungsmethode auf ein Zeitintervall zwischen 100 Jahren und 1000 Jahren und damit auf die oben erwähnten Gebiete beschränkt ist. Diese Zeitspanne aber überdeckt den von den beiden bewährten Methoden mittels ^{14}C und T nicht erfassten Bereich.

Mit ^{39}Ar, einem Isotop eines Edelgases, werden nur dann Proben datiert werden können, wenn Luft in einen Träger eingeschlossen wird. Eine Datierungsmethode auf Grund eines Edelgasisotops ist aber der Gefahr einer Verfälschung weniger ausgesetzt als diejenigen, die chemisch aktivere Elemente verwenden. So sind Austauschprozesse, wie sie z.B. bei ^{14}C-Datierungen auftreten können, nicht zu befürchten. Auch die Extraktion von Argon aus der Luft sollte nicht allzu schwer mit grosser Ausbeute und ohne Verunreinigung durchführbar sein.

Es stellt sich weiter die Frage, wie konstant ^{39}Ar in der Atmosphäre produziert wird. Da die Halbwertszeit von ^{39}Ar im Vergleich zur Durchmischungszeit in der Atmosphäre gross

Figur 15: Datierungsgenauigkeit mit ^{39}Ar

Der statistische Fehler ist in % des Probenalters angegeben. Die Proben von 6 lt NTP Argon sollen während 5000 Minuten gemessen werden.



ist, und da die Austauschrate zwischen Ozean und Atmosphäre verglichen mit den Austauschmengen in der Atmosphäre klein ist, erwartet man eine konstante spezifische Aktivität von ^{39}Ar in der gesamten Atmosphäre. Entsprechend den Resultaten in Abschnitt 3.3. scheint es, dass Kernexplosionen und Reaktoren keinen wesentlichen Beitrag zur Produktion von ^{39}Ar leisten, so dass neu gewonnenes Argon als moderne Vergleichsprobe verwendet werden kann. Da ^{39}Ar nach Lal (1963) zu 99 % in der Atmosphäre vorhanden ist, fallen bei diesem Isotop Aenderungen in der Austauschgeschwindigkeit zwischen verschiedenen Reservoiren, wie sie eventuell für ^{14}C in Betracht gezogen werden müssen, dahin und es kämen nur Aenderungen der Produktionsrate in der Atmosphäre durch die kosmische Strahlung als Ursachen für Schwankungen in Frage. Falls die noch bestehenden messtechnischen Schwierigkeiten überwunden werden können, wäre es lohnen, an den gleichen Proben ^{14}C-, ^{32}Si-, ^{39}Ar- und ^{210}Pb-Messungen durchzuführen, um Fragen der langfristigen Produktionsschwankungen in den letzten 1000 Jahren zu untersuchen.

Gegenwärtig stehen zwei messtechnische Schwierigkeiten im Vordergrund: einerseits ist die Reproduzierbarkeit der Messresultate nicht befriedigend (vergl. Abschnitt 3.3) und andererseits sollte der Nulleffekt weiter reduziert werden können. Betrachtet man unter Verwendung des gegenwärtigen Nulleffekts nur die statistischen Unsicherheiten, erhält man die in Figur 15 gezeichneten relativen Fehler, wenn eine 6-lt-Probe während 5000 Minuten Messdauer datiert werden soll. Aus der Figur ist ersichtlich, dass Datierungen in einem recht grossen Altersintervall mit befriedigender Genauigkeit durchführbar erscheinen, sofern genügend Probenmaterial beschafft werden kann.

Die Anwendung von ^{39}Ar in der Ozeanographie wird von Lal (1962) und von Lal und Peters (1967) diskutiert. Da die Halbwertszeit von ^{39}Ar und die Mischungszeiten im Ozean von der gleichen Grössenordnung sind, ist ^{39}Ar neben den bisher benutzten Isotopen ^{14}C, T und ^{32}Si zur Untersuchung der Wasserzirku-

lation geeignet. Die Verwendung dieses Isotops ist v.a. deswegen empfehlenswert, weil die spezifische Aktivität nicht durch anorganische oder biologische Prozesse beeinflusst wird, wie dies bei ^{32}Si oder ^{14}C der Fall sein kann. Wie auf Grund von ^{14}C-Messungen abgeschätzt werden kann, beträgt die spezifische Aktivität gemittelt über alles Ozeanwasser nach Lal (1962) nur 0,01 cpm/lt Ar. Wir schätzen, dass aus ca. 20 m^3 Meerwasser eine Ar-Probe gewonnen werden könnte, was im Vergleich mit ^{14}C- oder ^{32}Si-Extraktionen durchaus realisierbar erscheint. Die Extraktionstechnik ist bedeutend komplizierter als diejenige für ^{14}C aber ähnlich wie für ^{32}Si.

Die Anwendungen der ^{39}Ar-Datierungsmethode in der Glaziologie konzentrieren sich für uns auf die alpinen Gletscher, deren Alter in den in Figur 15 angegebenen Datierungsbereich fallen. Als Testfeld für diese neue Methode würde sich der Eisschild auf dem Jungfraujoch besonders eignen, weil an diesem Gletscher unter günstigen Arbeitsbedingungen ^{14}C-, ^{32}Si-, ^{210}Pb-Messungen und stratigraphische Untersuchungen durchgeführt werden könnten. Bisher gesammelte Erfahrungen mit der Extraktion einiger Isotope (Alder, 1967; Aegerter 1966) und mit ihrer Messung (Oeschger et al. 1966) stehen zur Verfügung. Mit der Annahme, dass ca. 50 lt Luft in 1 m^3 Eis eingeschlossen sind, könnte eine 5-lt-Argonprobe aus ca. 10 Tonnen Eis gewonnen werden.

In der Hydrologie wurden bisher v.a. T, ^{14}C und ^{32}Si verwendet. Während bei ^{14}C und ^{32}Si eine starke Gefahr besteht, dass Austauschprozesse die Aktivität verfälschen, könnten mit ^{39}Ar sicherere Resultate an altem Wasser gefunden werden. Allerdings ist die Extraktion einer Probe aus ca. 20 t Wasser ziemlich aufwendig.

5. Zur Produktion von ^{39}Ar in der Atmosphäre

Für die Produktion von ^{39}Ar in der Atmosphäre kommen zunächst die in Tabelle 16 zusammengestellten Reaktionen in Frage. Da ^{39}Cl mit einer Halbwertszeit von 55 Minuten in ^{39}Ar zerfällt, müssen auch die ^{39}Cl erzeugenden Prozesse berücksichtigt werden.

Tabelle 16: Mögliche Produktionsmechanismen von ^{39}Ar in der Atmosphäre

Reaktion	Schwellenenergie
^{40}Ar (n, 2n) ^{39}Ar	10,12 MeV
^{40}Ar (n, np) ^{39}Cl	12,84 MeV
^{40}Ar (n, d) ^{39}Cl	10,55 MeV
^{40}Ar (μ^-, n) ^{39}Cl	μ^--Einfang
^{40}Ar (p, pn) ^{39}Ar	10,12 MeV
^{40}Ar (γ, n) ^{39}Ar	9,87 MeV
^{38}Ar (n, γ) ^{39}Ar	thermische Neutronen
^{40}Ar (n, α 2n) ^{35}S	17,1 MeV

Der Einfang thermischer Neutronen durch ^{38}Ar liefert nach folgender Abschätzung einen vernachlässigbaren Beitrag: Wir vergleichen die Produktionsrate dieser Reaktion mit der oberen Grenze für die spezifische ^{81}Kr-Aktivität von $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ dpm/1t Kr (Aegerter et al., 1966). Berücksichtigt man die Einfangquerschnitte (12,5 b für ^{80}Kr und 0,8 b für ^{38}Ar) und die Isotopenzusammensetzung der beiden Edelgase (Kr enthält 2,27 % ^{80}Kr; Ar enthält 0,063 % ^{38}Ar), so erwartet man aus dem Prozess ^{38}Ar(n, γ)^{39}Ar eine spezifische Aktivität von $2{,}5\ 10^{-5}$ dpm/1t Ar. Dieser Wert ist um einige Grössenordnungen kleiner als die gemessene Aktivität.

Auch der Kernphotoeffekt am ^{40}Ar kann als wirksame Produktions-

art für ^{39}Ar ausgeschlossen werden. Man kann als grobe Abschätzung z.B. zeigen, dass dieser Prozess ca. 10 Mal weniger ^{39}Ar liefert als die Reaktion $^{40}Ar(n, 2n)$. Dazu integriert man von 10 MeV bis 20 MeV über den von Ehhalt et al. (1965) gemessenen Wirkungsquerschnitt des Kernphotoeffektes und über den geschätzten Wirkungsquerschnitt der Reaktion n, 2n (siehe später). Das erste Integral ist ca. 20 Mal kleiner als das zweite. Dazu muss weiter der differentielle Neutronenfluss in diesem Energieintervall nach Schopper (1967) mit dem differentiellen γ-Fluss, z.B. nach Baroni et al. (1952), verglichen werden. Man kann für den γ-Fluss auch von den gemessenen Spektren der Elektronen in der kosmischen Strahlung oder von einer geschätzten γ-Ausbeute in Kaskadenschauern ausgehen. Wir nehmen an, dass in der gesamten Atmosphäre höchstens 2 Mal mehr γ-Quanten im Energieintervall 10 MeV bis 20 MeV zu finden sind als Neutronen, so dass der Kernphotoeffekt ca. 10 Mal weniger ^{39}Ar produziert als der Prozess $^{40}Ar(n, 2n)^{39}Ar$.

Da Protonen von 10 MeV bis 100 MeV durch Ionisation rasch Energie verlieren, ist der Protonenfluss dieses Energieintervalls in den für die ^{39}Ar-Produktion wichtigen Höhen wesentlich kleiner als der Neutronenfluss gleicher Energie (Lal und Peters, 1967; Schopper, 1967). Deshalb kann auch der Prozess $^{40}Ar(p, pn)^{39}Ar$ nicht wesentlich zur ^{39}Ar-Produktion beitragen.

Wie die folgende Abschätzung zeigt, gilt dies auch für den Myonen-Einfang im ^{40}Ar. In folgenden Veröffentlichungen wird unter anderem der Prozess $^{40}Ar(\mu^-, n)^{39}Cl$ diskutiert:

- Winsberg (1956) berechnet vermutlich für 50° N geomagnetische Breite die Produktionsrate von ^{39}Cl in der Atmosphäre bis zu denjenigen Höhen, für welche die Intensität langsamer Myonen einem Exponentialgesetz gehorcht. Seine Messungen von ^{39}Cl in Regenwasser sind höchstens auf einen Faktor 10 genau, weil zu wenig be-

kannt war, wie ^{39}Cl vom Regen ausgewaschen wurde.

- Rama und Honda (1961) berechnen für Meereshöhe und 50° geomagnetische Breite für den μ-Einfang in Argon eine Produktionsrate von 0,09 Atome/Min.·kg Argon. Die von ihnen gefundene Aktivität im exponierten Argon von 0,2 dpm/kg Ar, die natürlich auch von der Reaktion ^{40}Ar (n, np)^{39}Cl herkommt, ist v.a. wegen der chemischen Ausbeute schätzungsweise mit 20 - 50 % Fehler behaftet.
- Bhandari (1965) stützt sich auf die Abschätzungen von Winsberg (1956) für die Reaktion $^{40}Ar(\mu, n)^{39}Cl$, wenn er für 20° N geomagnetische Breite die Produktionsrate von ^{39}Cl durch Myonen mit derjenigen durch Nucleonen bis zu einer Höhe von ca. 25 km vergleicht und ein Verhältnis von 1 zu 3 erhält.
- Lal und Peters (1962) geben eine mittlere Produktionsrate von ^{39}Cl durch den μ-Einfang von $1,3 \cdot 10^{-4}$ Atome/cm^2 sec in der Troposphäre und von $2,0 \cdot 10^{-4}$ Atome/cm^2 sec in der gesamten Atmosphäre an.

In den folgenden Rechnungen soll vor allem die Genauigkeit solcher Abschätzungen untersucht werden. Dabei wird von der Höhen- und Breitenabhängigkeit der Intensität langsamer Myonen ausgegangen:
Die Höhenabhängigkeit für Breiten > 45° N wird von Rossi (1948), gestützt auf Messungen verschiedener Autoren, mit

$$I_v = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{x}{240 g/cm^2}} \text{ /g sec Sterad}$$

angegeben, wogegen Conversi (1950) eine Intensitätsverteilung gestoppter Myonen in gleicher Breite von

$$2,1 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{x}{280 g/cm^2}} \text{ /g sec Sterad}$$

gemessen hat. Neuere Messungen der Intensität gestoppter Myonen auf Meereshöhe ergeben sowohl grössere Werte (Barton und Slade, 1965) als auch kleinere Werte (z.B. Fotino, 1960). Die Unsicherheit dieser Absolutintensität beträgt somit ungefähr 30 - 50 %, die nur zum Teil mit den jährlichen Schwan-

kungen zusammenhängen.

Die Abhängigkeit dieser Absolutintensität von der geomagnetischen Breite ist auch nicht genau bekannt. Conversi (1950) hat in einer Höhe von 306 g/cm^2 die Breitenabhängigkeit gestoppter Mesonen von 9° N bis 59° N gemessen und z.B. für 50° N eine 1,87 $\pm$ 0,12 mal grössere Intensität als am geomagnetischen Aequator gefunden. Andere Autoren (z.B. Subramanian, 1958) finden ungefähr doppelt so grosse Unterschiede, indem sie ihre Werte, die in geringen Höhen über dem Meer und in der Nähe des Aequators gemessen wurden, mit den nach Rossi (1948) für 50° N berechneten Werten vergleichen. Da die ^{39}Cl-Produktion v.a. in einigen km über dem Meer geschieht, benutze ich für die Weiterrechnung die Werte von Conversi, nehme aber als Fehler der Breitenabhängigkeit 20 - 50 % an.

Zur Umrechnung der Intensität, welche pro g·sec·Sterad angegeben ist, in die Produktionsrate von ^{39}Cl benutze ich folgende Angaben:

- Zur Umrechnung der Intensität pro Steradian in eine allseitige Intensität kann für eine $\cos^2\vartheta$ -Verteilung der Multiplikationsfaktor $2\pi/3$ verwendet werden (Winsberg, 1956).
- Das Verhältnis $\mu^+ : \mu^-$ kann nach mehreren Literaturangaben zu 1,2 angenommen werden.
- Vereinfachend wird angenommen, dass 0,9 Volumenprozent Ar in der gesamten Atmosphäre vorhanden sind, und dass in diesem gleichen Verhältnis gestoppte Myonen im Argon eingefangen werden.
- 83 % der μ^-, die auf ihrer K-Bahn um den Ar-Kern kreisen, werden vom Kern eingefangen, bevor sie zerfallen.
- Zu ca. 50 % wird ein Kern, der ein μ^- eingefangen hat, nur 1 Neutron emittieren (Winsberg, 1956), so dass die Reaktion gilt: $^{40}\text{Ar} + \mu^- \longrightarrow {}^{39}\text{Cl} + n + \nu$

Bis ca. 200 g/cm^2 Höhe wird somit die Produktionsrate von ^{39}Cl einfach berechenbar: z.B. erhält man für 50° N unter Verwendung eines Mittelwertes der Absolutintensität

$$P \text{ (in Atome/cm}^2\text{sec)} = \frac{2{,}6\cdot10^{-4}}{\text{g sec Sterad}} \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{1}{2{,}2} \cdot 0{,}009 \cdot 0{,}83 \cdot 0{,}5 \cdot \int_{200\text{g/cm}^2}^{1030\text{g/cm}^2} e^{-\frac{x}{260\text{g/cm}^2}} \cdot dx$$

Für Höhen über 200 g/cm^2 wird ein Intensitätsverlauf langsamer Myonen angenommen, wie er etwa in Rossi (1948) skizziert ist und graphisch eine Integration vorgenommen.

In Figur 16 ist die so erhaltene Breitenabhängigkeit der Produktionsrate von ^{39}Cl skizziert. Schon die Unsicherheit in der Intensität langsamer Myonen ergibt grosse Unterschiede in dieser Produktionsrate.

Ein Mittelwert über die gesamte Atmosphäre ergibt eine Produktionsrate von $1{,}3\cdot10^{-4}$ Atome/cm^2·sec, die aber nach der vorangehenden Fehlerbetrachtung bis zu einem Faktor 2 falsch sein kann. Diese Produktionsrate entspricht aber nur einer spezifischen Aktivität von 10^{-3} dpm/lt Ar, so dass auch der μ^--Einfang im Ar nicht als Quelle der ^{39}Ar-Aktivität angesehen werden kann. Dies widerspricht der von Bhandari und Lal (1965) geäusserten Vermutung, dass ungefähr 30 % der globalen ^{39}Ar-Produktion in der Atmosphäre auf den μ^--Einfang zurückgehe.

Zu einer Abschätzung des ^{40}Ar(n, np)^{39}Cl-Beitrages gelangt man, wenn man die von Rama und Honda (1961) auf Meereshöhe im exponierten Argon gemessene ^{39}Cl-Produktionsrate von 0,2 Atomen/Min.·kg Ar verwendet. Nach den Berechnungen dieser Autoren kann diese Aktivität im Verhältnis 2 : 1 in eine (n, np)- und eine μ^--Komponente zerlegt werden. Die neutroneninduzierte Aktivität von 0,13 cpm/kg Ar muss nach Rama und Honda mit 11 multipliziert werden, um die ^{39}Cl-Produktion durch Neutronen in 685 g/cm^2 Höhe zu erhalten. In dieser Höhe ist nämlich in exponiertem Argon von Lal et al. (1960) die ^{35}S-Produktionsrate zu 0,84 Atome/Min.·kg Ar gemessen worden. Die Spallationsreaktion in Argon, die zum

Figur 16: Breitenabhängigkeit der Produktionsrate von ^{39}Cl aus dem Prozess $^{40}Ar(\mu^-, n)^{39}Cl$

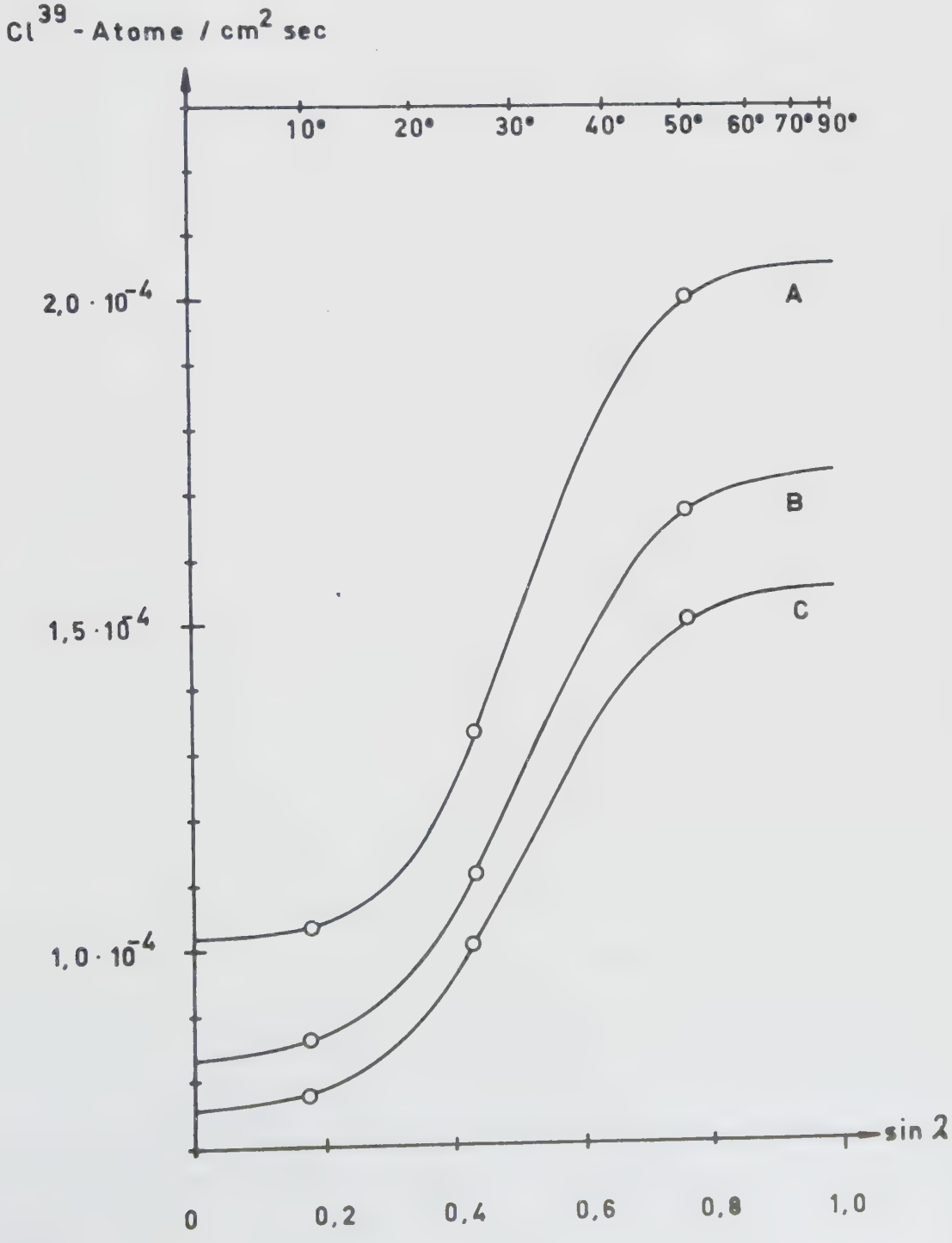
Die Breitenabhängigkeit der Intensität der μ^- ist nach Conversi (1950) berücksichtigt, Grundlage zu

Kurve A: Intensität langsamer μ nach Rossi (1948)

Kurve C: Intensität langsamer μ nach Conversi (1950)

Kurve B: Intensität nach einem Mittelwert

$$I_V = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ e^{-\frac{x}{260 g/cm^2}}\ /g.sec.\ Sterad.$$



^{35}S führt, ist in Tabelle 16 aufgeführt. Da die globale ^{35}S-Produktionsrate daraus bekannt ist und nach diesen Autoren $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Atome/cm^2 sec beträgt, erwartet man aus dem $^{40}Ar(n, np)$-Prozess für ^{39}Ar eine globale Produktionsrate von

$$P_{n,np} = 1{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{11 \cdot 0{,}13}{0{,}84} = \underline{2{,}4 \cdot 10^{-3} \ \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2\text{sec}}}$$

Dieser ^{39}Ar-Beitrag ist als Summe der Reaktionen (n, np), (n, pn) und (n, d) aufzufassen. Er entspricht einer spezifischen Aktivität von 0,02 dpm/1t Ar. Diese Angabe kann zu klein sein, wenn die Ausbeute der Menge ^{39}Cl im Experiment von Rama und Honda zu gross angenommen wurde; sie kann aber auch zu gross sein, wenn der μ^--Einfang auf Meereshöhe in Argon mehr als 30 % zur ^{39}Cl-Produktion beiträgt (Bhandari, 1965).

Um den Beitrag des Prozesses $^{40}Ar(n, 2n)^{39}Ar$ abschätzen zu können, versuchen wir vom Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion auszugehen. Für ^{40}Ar selbst liegen keine (n, 2n)-Messungen vor, sondern man findet nur einige Berechnungen, die meist vom statistischen Kernmodell ausgehen. Die von Pearlstein (1967 und 1965) für viele Isotope angegebenen (n, 2n)-Wirkungsquerschnitte stimmen meist mit experimentellen Werten einigermassen überein. So benutzen wir für Energien zwischen 13,1 MeV und 15,1 MeV seine Werte von 450 mb bis 660 mb. Die von Howerton (1958) semiempirisch gewonnenen Werte stimmen damit ungefähr überein. Entsprechend dem allgemeinen Verhalten der (n, 2n)-Querschnitte (siehe z.B.: BNL-325 für ^{63}Cu), nehmen wir an, dass der $^{40}Ar(n, 2n)$-Wirkungsquerschnitt bei ungefähr 17 MeV ein Maximum von 600 bis 700 mb durchläuft, um bei grössern Energien wieder auf kleinere Werte zu sinken. Es ist schwierig, den Betrag der (n, 2n)-Wirkungsquerschnitte anderer Isotope zur Kontrolle auf ^{40}Ar zu übertragen (Bormann, 1965). Am besten geht man wohl von Kernen aus, die sich um einige α-Teilchen vom ^{40}Ar unterscheiden, also den gleichen Neutronenüberschuss N-Z = 4 besitzen

und von magischen Zahlen gleiche Entfernung haben. Günstig liegt dementsprechend ^{56}Fe und auch ^{52}Cr, ^{48}Ti und ^{64}Zn können herangezogen werden. Berücksichtigt man, dass die Schwellenenergien für (n, 2n)-Reaktionen dieser Isotope um ca. 1,5 MeV höher liegen als bei ^{40}Ar, so bestärken die Messungen an ^{56}Fe und den andern Isotopen die für ^{40}Ar gemachte Annahme eines (n, 2n)-Wirkungsquerschnittes von maximal ca. 600 mb. Auch die von Hille et al. (1965) als Funktion von N-Z gezeigte Zunahme der (n, 2n)-Querschnitte lässt für ^{40}Ar mehr als 400 mb erwarten.

Eine Berechnung der ^{39}Ar-Produktion aus dem (n, 2n)-Prozess kann nun mit Hilfe des früher erhaltenen Wertes aus der (n, np)-Reaktion durchgeführt werden. Am Argon ist nur ein experimenteller Wert für die Summe (n, np)-, (n, pn)- und (n, d)-Wirkungsquerschnitte von 2,9 mb von Gray et al. (1964) bestimmt worden. Da die benutzte Neutronenenergie von 14,7 MeV nahe an der Schwelle der (n, np)-Reaktion liegt, kann daraus über den weitern Verlauf des Wirkungsquerschnittes wenig gefolgert werden. Rama und Honda (1961) schliessen von (p, pn)-Querschnitten auf einen maximalen Wert von 200 mb für $^{40}Ar(n, np)^{39}Cl$. Verglichen mit den (n, np)-Werten der Isotope ^{64}Zn und ^{60}Ni (Bramlitt und Fink, 1963) scheint dieser Wert vernünftig, verglichen mit ^{56}Fe und ^{52}Cr aber eher zu hoch. Für die folgende Abschätzung wird angenommen, dass der (n, np)-Querschnitt am ^{40}Ar bei ca. 20 MeV einen maximalen Wert von 200 mb erreicht. Faltet man nun diese $^{40}Ar(n, 2n)$- und $^{40}Ar(n, np)$-Wirkungsquerschnitte mit dem Neutronenfluss der betreffenden Energieintervalle (z.B. Schopper, 1967, Figur 64), so erhält man für die ^{39}Ar-Produktion einen 4,5 Mal grösseren Beitrag von der (n, 2n)-Reaktion als von der (n, np)-Reaktion. Die (n, 2n)-Prozesse in der Atmosphäre lassen also eine spezifische ^{39}Ar-Aktivität von 0,09 dpm/lt Ar erwarten. Diese Angabe kann leicht bis zu 50 % falsch sein. Aus diesen Abschätzungen kann geschlossen werden, dass die spezifische ^{39}Ar-Aktivität total ungefähr 0,11 dpm/lt Ar $\pm$ 50 % beträgt, was mit den Messungen übereinstimmt.

Anhang: Rektifikation von ^{40}Ar aus Erdgas

A.1. Verwendete Apparatur

In Figur 17 ist die verwendete Apparatur zum Teil schematisch gezeichnet:

Der Teil I besteht aus der Erdgasflasche E, den drei Kühlfallen F 1, F 2 und F 3, aus den beiden Nadelventilen N 1 und N 2, den beiden 22-lt-Kolben K 1 und K 2 und den Manometern M 1 und M 2.

Der Teil II besteht aus der grossen Rektifikationskolonne, dem Pollerventil P, dem H_2-Kolben K 9 und den Manometern M 8 bis M 11. Der Aufbau dieser Rektifikationskolonne und ihre Funktionsweise wurde z.B. von Meier (1966, Seite 17) beschrieben.

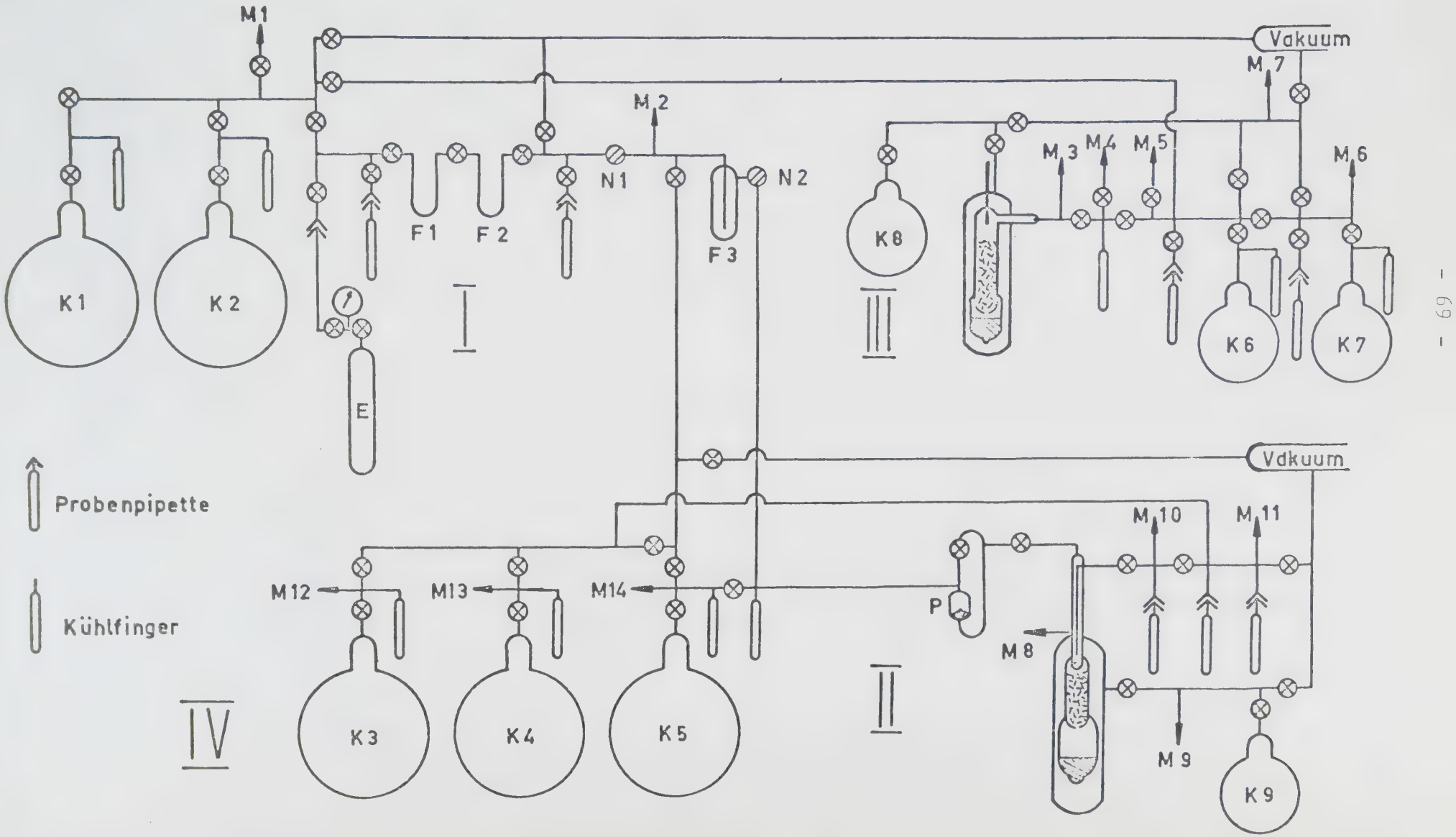
Der Teil III besteht aus der kleinen Rektifikationskolonne, den beiden 3-lt-Kolben K 6 und K 7, dem H_2-Kolben K 8 und den Manometern M 3 bis M 7. Der Aufbau und einige Hinweise zur Art der Funktion der kleinen Kolonne sind in Figur 18 angegeben.

A.2. Betriebsdaten des Gaschromatographen

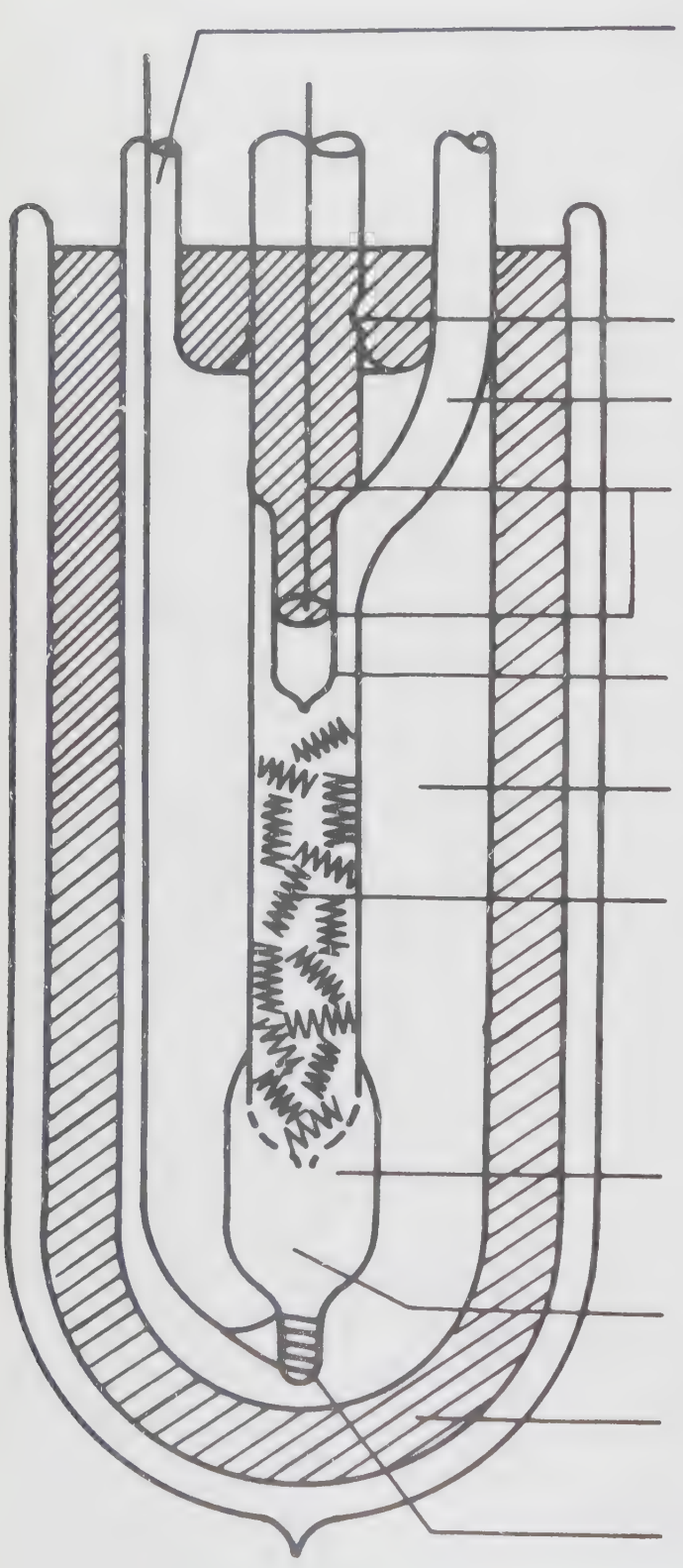
Zur Messung der Proben standen ein Massenspektrometer Atlas, Modell: CH4, und ein Gaschromatograph (Perkin Elmer Fraktometer F6/3T) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Verfügung. Proben, welche höhere Kohlenwasserstoffe enthielten, konnten nur mit dem Chromatographen gemessen werden, da die Peaks 36, 38 und 40 beim Massenspektrometer durch Kohlenwasserstoffreste verfälscht wurden. Die Betriebsdaten des Chromatographen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

$1\frac{1}{2}$ Minuten nach dem Probeneinlass wurde die Kieselgelsäule jeweils kurzgeschlossen; denn nach dieser Zeit waren N_2 und Ar durch die Kieselgelsäule geströmt und in die Molekularsiebsäule eingetreten. So wurden die Kohlenwasserstoffe

Figur 17: Apparatur zur Abtrennung von Argon aus Erdgas durch Rektifikation (schematisch)



Figur 18: Kleine Rektifikationskolonne



Mit dem Rad des Regulierstabes lässt sich die Höhe des flüssigen N_2 im Kühlfinger und damit die Kühlleistung einstellen. Der Druck in der Kolonne und die Durchflussmenge (Tropfenzahl) lassen sich mit Kühl- und Heizleistung regulieren.

in der Kieselgelsäule eingeschlossen und konnten nicht an den Molekularsieben adsorbiert werden. 4½ Minuten nach dem Gaseinlass konnten Ar und O_2 zusammen nachgewiesen werden, nach 4 weiteren Minuten N_2.

Tabelle 17: Betriebsdaten des Gaschromatographen

Trägergas:	He		
Eingangsdruck:	4,5 atü		
Strömungsgeschwindigkeit in den Säulen:		26 ml/min.	
"	Vergleichsgas:	18 ml/min.	
Säulen:	Kieselgel	1 m	in Serie geschaltet
	Molekularsieb 5A	2 x 2 m	in Serie geschaltet
Detektortemperatur:		40° C	stabilisiert
Säulentemperatur:		25° C	"
Ausheiztemperatur der Säulen:		bis 120° C	
Kompensationsschreiber:		Speedomax 6-S	

A.3. Entnahme von Erdgas

Das der Bombe entnommene Gas legte den folgenden Weg zurück (Figur 17): Kühlfalle F 1 gekühlt mit flüssiger Luft, Kühlfalle F 2 gekühlt mit flüssigem N_2, Nadelventil N 1, Kühlfalle F 3 gekühlt mit flüssigem H_2, Nadelventil N 2, Vorratskolben K 4. Das Druckventil an der Bombe und das Nadelventil N 1 wurden so geöffnet, dass in ca. ½ h 50 lt Erdgas entnommen werden konnten und dass in den Kühlfallen F 1 und F 2 ein Druck von 1,2 at herrschte. Das Nadelventil N 2 liess nur so viel Strömung in den Kolben K 4 zu, dass der Druck am Manometer M 2 ca. 500 mm betrug.

Die in Tabelle 18 zusammengefassten Resultate von Probenmessungen zeigen, dass die Kohlenwasserstoffe und das CO_2 praktisch ganz in den Kühlfallen F 1 und F 2 zurückgehalten wurden, aber auch ein grosser Teil des N_2 und Ar, und dass die H_2-Kühlfalle den Rest an N_2 und Ar behielt und nur das He passieren liess.

Tabelle 18: Probenresultate der Erdgasentnahme

Probeninhalt	N_2 in %	Ar in %
Erdgas	43,2	0,5
Durchschnitt von F 1 und F 2	27	0,6
Durchschnitt F 3	~100	0,32
Durchschnitt der Proben aus K 4	0,7	0,017
"Sumpf" in F 1 und F 2	0,3	0,012

Durch geeignetes Oeffnen von N 1 bzw. von N 2 konnte fast alles in den 3 Kühlfallen mechanisch eingeschlossene He entfernt und viel N_2 aus den Kühlfallen F 1 und F 2 in F 3 gebracht werden. Damit war die auf Seite 5 erwähnte Schwierigkeit überwunden: das He im Kolben K 4 konnte abgepumpt werden.

Der ganze Inhalt der Kühlfalle F 3 wurde mit Ueberdruck in die grosse Kolonne II einkondensiert. Da praktisch keine höheren Kohlenwasserstoffe oder CO_2 in F 3 gelangt waren, war die grosse Kolonne nie verstopft.

Der Inhalt von F 1 und F 2 wurde in die Kolben K 1 und K 2 expandiert. Damit aber möglichst wenig höhere Kohlenwasserstoffe in diese Kolben gelangen und später die kleine Kolonne verstopfen konnten, wurden die Kühlfallen mit einer Alkohol-CO_2 Mischung nur bis - 78° C erwärmt. Der restliche "Sumpf" (einige cm^3 Flüssigkeit, wovon ein Teil nicht einmal bei Zimmertemperatur siedete) konnte weggeworfen werden, da er wenig Ar enthielt (s. Tabelle 18).

Die täglich der Bombe entnommenen 50 lt Erdgas verteilten sich nach dieser ersten Aufarbeitung wie folgt:

Tabelle 19: Verteilung von 50 l Erdgas nach der ersten Aufarbeitung

Menge	Zusammensetzung	Ort
3 lt	He	K 4 → abgepumpt
15 lt	N_2 und Ar	F 3 → gr. Kolonne
27 lt	N_2 + Ar + CO_2 + KWST	F 1 + F 2 → K 1 + K 2 → kl. Kolonne
5 lt	CO_2 + KWST	F 1 + F 2 → abgepumpt

A.4. N_2-, Ar- und CH_4-Entnahme mit der kleinen Kolonne

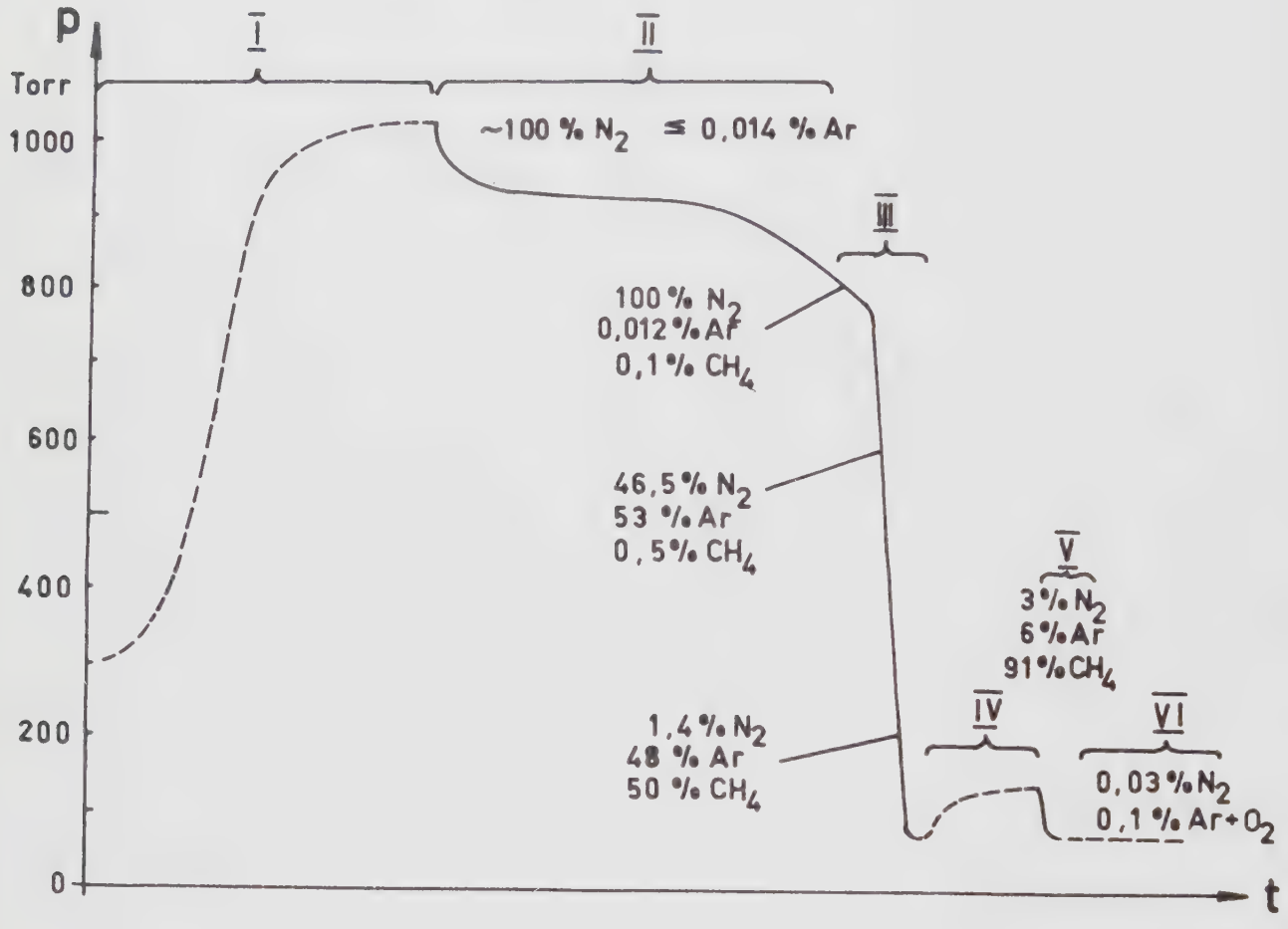
Die kleine Rektifikationskolonne wurde mit der in Abschnitt A 3 beschriebenen Fraktion der Kolben K 1 und K 2 gefüllt. Dazu wurde das Gas portionenweise in den Kühlfinger KF neben der kleinen Kolonne gezogen. Der Finger wurde nachher auf - 78° C erwärmt. Der Rückstand in KF bei - 78° C konnte abgepumpt werden, da er weniger als 0,009 % Ar und 0,2 % N_2 enthielt.

Trotzdem gelangten beim Auftauen von KF Kohlenwasserstoffe und CO_2 in die kleine Kolonne und verstopften sie oft stark. Diese Verstopfungen waren mit ein Grund dafür, dass wir auch die kleine Kolonne zur Aufarbeitung des Erdgases benutzten. Die Kolonne konnte nämlich leicht täglich entleert werden und die Verstopfung der Füllkörper beseitigt werden, was mit der grossen Kolonne nicht möglich gewesen wäre.

Nach der Füllung wurde der Kolonne ca. 2 Stunden Zeit gelassen, um mit den in Tabelle 20 aufgeführten Betriebsdaten einen stationären Zustand zu erreichen.

Der Verlauf der N_2- und Ar-Entnahme ist in Figur 19 schematisch dargestellt. Der Uebergang von Phase II zu III ist nicht nur am Druckabfall erkennbar, sondern auch daran, dass die Tropfenzahl, welche während Phase II bis auf wenige Tropfen/Min. zurückgegangen war, plötzlich wieder auf 20 T/Min. anstieg. Schon während der Phase III wurde die Kühlfläche

Figur 19: Schematischer Druckverlauf in der kleinen Kolonne während der N_2- und Ar-Entnahme; Zusammensetzung des entnommenen Gases



Phase I: Die Kolonne erreicht einen stationären Zustand

Phase II: Reiner N_2 wird am Kopf entnommen

Phase III: Mittelfraktion enthält N_2, Ar und CH_4

Phase IV: Die Kolonne stellt sich mit minimaler Kühlfläche und grösserer Heizleistung wieder ein

Phase V: Rest der Mittelfraktion

Phase VI: Der Rest der Kolonne enthält ausschliesslich CH_4

Zum Vergleich: Erdgas enthält 43,2 % N_2, 37,4 % CH_4, 0,5 % Ar u.a.

Tabelle 20: Anfängliche Betriebsdaten der kleinen Kolonne

Länge der Füllkörpersäule:	16 cm
Durchmesser der Füllkörpersäule:	ca. 1,2 cm
Heizleistung:	0,3 Watt
Kühlfläche des fl. N_2:	$\frac{1}{2}$ Finger $\approx$ 4,5 cm^2 Fläche
Druck am Kolonnenkopf:	900 bis 1200 mm Hg, je nach He-Gehalt
Tropfenzahl am Finger:	16/Min.
Durchflussmenge:	ca. 0,3 cm^3/Min.
Entnahme:	bis 1,4 lt/h
Bodenzahl:	ca. 50

verkleinert, damit der Druck in der Kolonne und die Durchflussmenge nicht zu stark abnahmen.

Der reine N_2 der Phase II konnte abgepumpt werden. Die Mittelfraktionen III und V, welche zusammen täglich höchstens 200 cm^3 Ar enthielten, wurden in die grosse Kolonne kondensiert. Der Rest in der kleinen Kolonne wurde weggeworfen.

A.5. N_2-Entnahme mit der grossen Kolonne

In die grosse Kolonne wurden jeweils der Inhalt der H_2-Kühlfalle (Seite 72) und die Mittelfraktionen der kleinen Kolonne (Seite 74) gefüllt. Es war zweckmässig, alles Ar in der grossen Kolonne anzusammeln, weil diese einen Ueberdruck aufwies und so das Eindringen von Luftargon während der wochenlangen Aufarbeitung ausgeschlossen war.

Die Betriebsdaten der grossen Kolonne sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Am Kopf der Kolonne konnten täglich bis 20 lt reiner N_2 entnommen und abgepumpt werden. Eine periodische Messung des entnommenen Gases zeigte im Mittel eine Zusammensetzung von 100 % N_2 und 0,004 % Ar.

Aus der grossen Kolonne wurde nur so lange entnommen, als der

Tabelle 21: Betriebsdaten der grossen Kolonne während der N_2-Entnahme

Länge der Füllkörpersäule:	68 cm
Querschnitt der Füllkörpersäule:	20 mm
Heizleistung:	0,45 Watt
Druck am Kopf der Kolonne:	1000 mm Hg
Tropfenzahl:	60 bis 90 T/Min.
Durchflussmenge:	ca. 0,6 cm^3/Min.
Entnahme:	bis 2,4 lt/h
Bodenzahl	gegen 100
Füllkörper-Typ:	Wendeln 2 x 2 mm rostfreier Stahl

Druck konstant blieb, was der Phase II bei der kleinen Kolonne entspricht. Sobald der Druck zurückging, wurde die Entnahme eingestellt, um kein Ar zu verlieren.

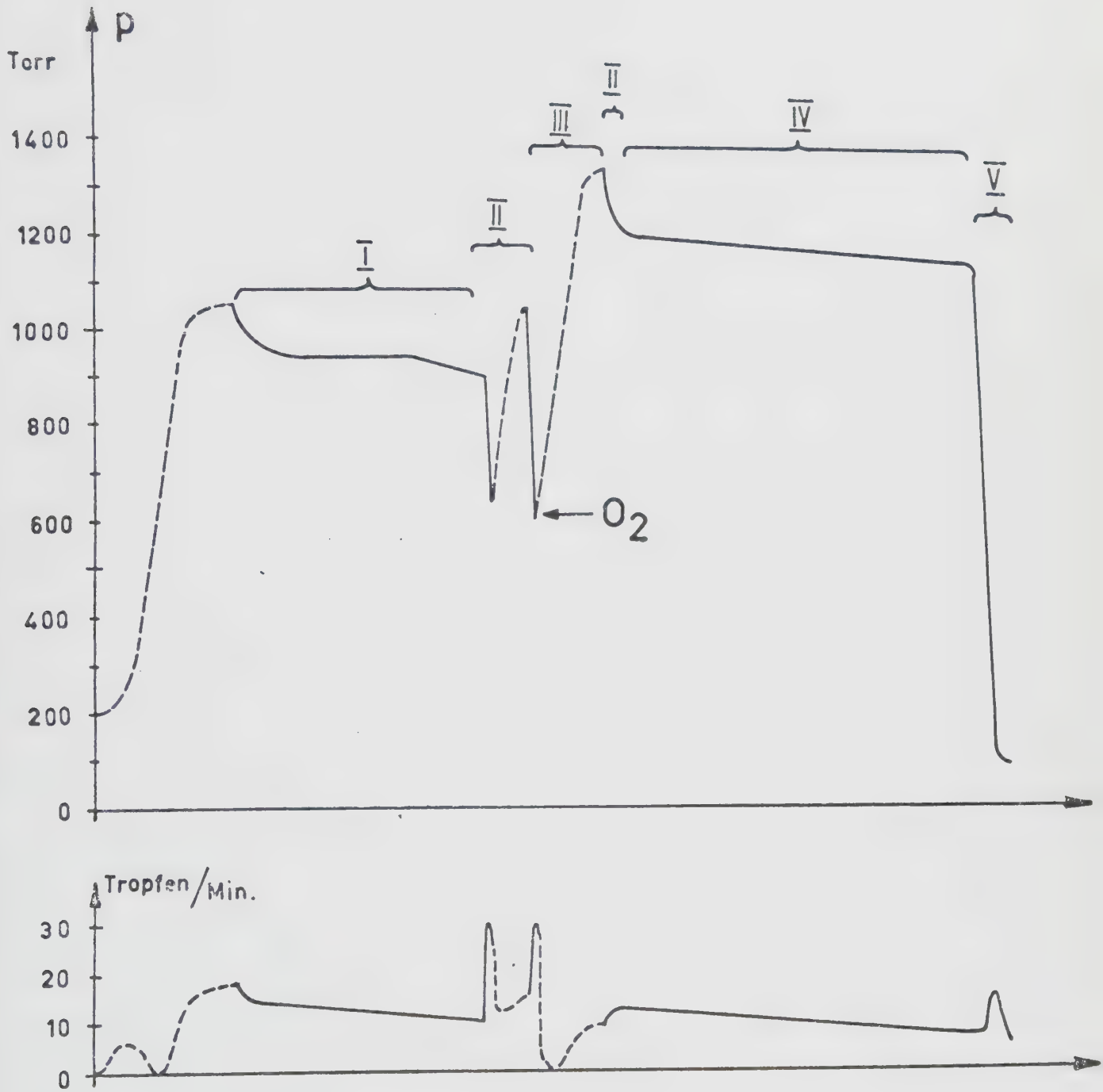
Nach der Aufarbeitung von 600 lt Erdgas enthielt die grosse Kolonne z.B.: ca. 10 lt N_2, 3 lt Ar, 12 lt CH_4. Zur Gewinnung von über 99-prozentigem Ar wurde diese Fraktion in die kleine Kolonne gefüllt.

A.6. Anreicherung des ^{40}Ar auf über 99 %

Die in Abschnitt A.5. am Schluss erwähnte, auf 12 % Ar angereicherte Fraktion der grossen Kolonne wurde in die kleine Kolonne gefüllt. Hier bestand nämlich die Möglichkeit, während der Anreicherung die N_2-Kühlung sehr rasch durch flüssigen O_2 zu ersetzen. Dies war nötig, damit der Rektifikationsdruck nicht zu klein und das Ar nicht fest wurde.

Die Bedingungen und der Druckverlauf der Rektifikation sind in Figur 20, die Ergebnisse in Abschnitt 1.3. angegeben. Die Druckänderungen nach den Phasen I und IV waren ausserordentlich rasch. In den Mittelfraktionen und der Endfraktion gingen höchstens 400 cm^3 ^{40}Ar verloren!

Figur 20: Druckverlauf der Endanreicherung in der kleinen Kolonne



Phase I: Entnahme von reinem N_2 (Bedingungen wie S. 75)

Phase II: Mittelfraktion enthält N_2 und Ar

Phase III: Neueinstellen der Kolonne (flüssiger O_2 als Kühlung, Kühlfläche minimal, 0,3 Watt)

Phase IV: Entnahme von reinem ^{40}Ar; 0,5 lt/h

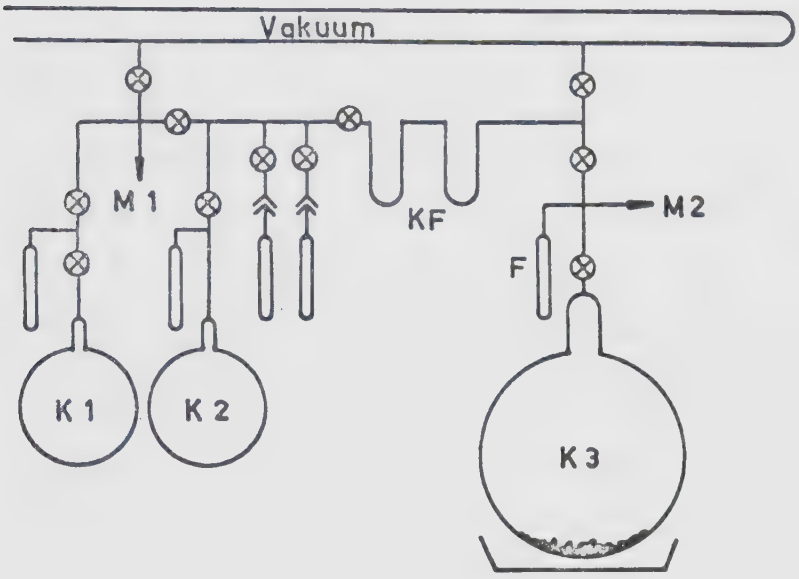
Phase V: Endfraktion enthält Rest Ar und CH_4 (wie S. 74)

A.7. Reinigung des Ar von O_2 mit P-Dampf

Das auf über 99 % angereicherte Argon enthielt nach massenspektrometrischen Messungen noch einige $^{o}/_{oo}$ Sauerstoff. Entsprechend der Zusammensetzung des Erdgases sollte man allerdings viel mehr Sauerstoff erwarten, da sich Sauerstoff durch Rektifikation unter den erwähnten Bedingungen nicht stark von Ar trennen lässt. Entweder ist die Angabe "0,1 % O_2 im Erdgas" falsch oder der Sauerstoff hat sich jeweils im Rest der kleinen Kolonne, u.a. im CH_4 gelöst. Der auf Seite 74 gefundene Wert von 0,1 % (Ar + O_2) für Phase VI und der geringe Verlust an Argon während der ganzen Aufarbeitung (Seite 76) lassen diese Möglichkeit offen.

Mit der in Figur 21 gezeichneten Apparatur wurde nach Houben-Weyl (1959) und Kowalsky (1929) im Dampf des weissen Phosphors das Argon vom O_2 gereinigt. Der 22-lt-Kolben K 3 wurde auf Hochvakuum gepumpt, während die P-Stücke im Fuss des Kolbens auf - 78° C gekühlt waren. Später wurde der Kolben K 3 mit P-Dampf gefüllt, indem sein Fuss auf ca. 40° C erwärmt wurde. Expandierte man jetzt die Probe aus K 1 in K 3, so reagierte der P-Dampf mit dem O_2 unter Leuchterscheinungen. Der Rest aus K 1 wurde in den Kühlfinger F gezogen. Sobald dieses Gas auch noch in K 3 eingelassen wurde, fing das Leuchten wieder an. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktion beim Erlöschen abgeschlossen ist. Beim Zurückfrieren der Probe in K 2 wurden P- und Wasser-Dämpfe in den Kühlfallen KF zurückgehalten. Die gemessene Reinheit des Argons nach der Abtrennung von O_2 ist in Tabelle 2 angegeben.

Figur 21: Reinigung des Ar von O_2 mit P-Dampf



Literaturverzeichnis

Aegerter S.: Variationen in der Deposition von ^{32}Si, Dissertation,Bern,1966.

Aegerter S.,F.G.Houtermans,H.Oeschger and Rama: A search for Cosmic-Ray Produced ^{81}Kr,Earth and Planetary Science Letters 1 (1966) 256.

Alder B.,C.C.Langway and H.Oeschger: An In Situ Extraction System to Radiocarbon Date Glacier Ice, J.of Glaciology (in press).

Baroni G.,G.Cortini,A.Milone,L.Scarsi and G.Vanderhaeghe: Etude de la composante molle du rayonnement cosmique du Pic du Midi, Nuovo Cimento 9,Nr.10 (1952) 867.

Barton J.C.,M.Slade: The intensity of stopping pions at sea level and underground, Proc.Int.Conf.Cosmic Rays,London (1965) 1006.

Bearden J.A.: X-Ray Walvelengths, Rev.Mod.Phys.39,1 (1967) 78.

Bhandari N.: Studies of Some physical Processes occurring in the Atmosphere based on Radionuclides of Natural and Artificial Origin, Thesis, Tata Institute of Fundamental Research, Bombay (1965).

Bhandari N.,D.Lal: Production of Radioisotopes on the Earth by cosmic ray nucleons,muons and photons, Proc.Int.Conf.Cosmic Rays,London (1965) 601.

BNL-325: Neutron Cross Sections by D.J.Hughes and R.B. Schwartz (1958).

Bormann M.: Systematik der (n,2n) Reaktionen, Nucl.Phys.65 (1965) 257.

Bramlitt E.T.and R.W.Fink: Rare Nuclear Reactions Induced by 14,7-MeV Neutrons, Phys.Rev.131 (1963) 2649.

Brosi A.R.,H.Zeldes and B.H.Ketelle: ^{39}Argon Beta-Spectrum, Phys.Rev.79 (1950) 902.

Bureau of Mines,Helium Activity,Amarillo,Texas: Persönliche Mitteilung von W.M.Deaton an Dr.Rama.

Clusius K. und P.Flubacher: Das Trennrohr XXII.Einfluss der Massenverteilung bei der Thermodiffusion zwischen ^{40}Ar und H^{35}Cl,H^{37}Cl, D^{35}Cl und D^{37}Cl, Helv.Chim.Acta 41 (1958) 2323.

Clusius K. und Varde E.: Das Trennrohr XXV.Konzentrationsverteilung polynärer Isotopengemische in einer Thermodiffusions-Trennanlage, Helv.Chim.Acta 45 (1962) 2273.

Clusius K. und E.Varde: Das Trennrohr XXVI.Die Konzentrationsverteilung polynärer isotoper Gemische im geschlossenen Trennrohr, Helv.Chim.Acta 46 (1963) 2146.

Conversi M.: Experiments on Cosmic-Ray Mesons and Protons at several Altitudes and Latitudes, Phys.Rev. 79 (1950) 749.

Curran S.C.: The Proportional Counter as Detector and Spectrometer, Handbuch der Physik XLV II, S.199.

Demmig F.,D.M.Harmsen und K.F.Saur: Kernexplosionen und ihre Wirkungen, Fischer Bücherei Nr.386 (1961).

Diethorn W.: A Methane Proportional Counter System for Natural Radiocarbon Measurements, Doctoral Dissertation, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh 13, Report NYO-6628 (1956).

Ehhalt D.,K.O.Münnich, W.Roether, J.Schölch und W.Stich: Artificially Produced Radioactive Noble Gases in the Atmosphere, J. Geophys.Res. 68 (1963) 3817.

Ehhalt D., R.Kosiek und R.Pfeiffer: Zum Kernphotoeffekt am ^{40}Ar und ^{38}Ar, Z. Phys. 187 (1965) 210.

Evans R.D.: The Atomic Nucleus (1955) S.776.

Fotino M.: Low-Energy π -Mesons in the Cosmic Radiation, Phys.Rev. 117 (1960) 243.

Gautsch J.: Die Radiometrische Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, Lizentiatsarbeit,Bern (1965).

Geyh M.: Eine ^{14}C-Messanlage zur absoluten Altersbestimmung über 60 000 Jahre ohne Isotopenanreicherung, Dissertation der Bergakademie Clausthal (1966).

Gray P.R., A.R.Zander and T.G.Ebrey: Activation Cross Sections for Reactions of Argon with 14,7 MeV Neutrons, Nucl.Phys. 62 (1965) 172.

Heisenberg W.: Kosmische Strahlung, Springer Verlag (1953).

Hille P., B.Karlik und S.Tagesen: Zur Deutung der (n,2n)-Wirkungsquerschnitte, Oesterr.Akad.Wiss.Sitzungsberichte II,174 (1965) 11.

Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie,Teil 2 (1959) 239.

Howerton R.J.: Semi-Empirical Neutron Cross Sections, UCRL-5351 (1958).

Kolb W.A.: Die Eigenaktivität von Blei, First Int.Congr. Internat.Rad.Protection Associ., Rom (1966) Nr.178.

Korff S.A.: The operation of proportional counters, Rev.mod.Phys. 14 (1942) 1.

Kowalsky A.: Ueber die Entzündung des Phosphordampfes in O_2, Z. Phys. Chem., B4 (1929) 288.

Lal D.,J.R.Arnold and M.Honda: Cosmic-Ray Production Rates of ^{7}Be in Oxygen,and ^{32}P, ^{33}P, ^{35}S in Argon at Mountain Altitudes, Phys.Rev. 118 (1960) 1626.

Lal D.: Cosmic Ray Produced Radionuclides in the Sea, J.Ocean.Soc.Japan, 20th Anniversary Vol. (1962) 600.

Lal D. and B.Peters: Cosmic Ray Produced Isotopes and their Application to problems in Geophysics, Progress in Cosmic Ray Physics and Elementary Particle Physics, 6 (1962) 1.

Lal D.: On the Investigations of Geophysical Processes using Cosmic Ray produced Radioactivity, Earth Science and Meteoritics (1963) 115.

Lal D. and B.Peters: Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth, Handbuch der Physik XLVI/2 (1967) 551.

Loosli H.H.: Zählrohr für ^{14}C-Altersbestimmungen an kleinen Proben und Untersuchungen des Nulleffekts von Zählapparaturen zur Messung schwacher Aktivitäten, Diplomarbeit Bern (1963).

Meier W.: Azeotrope Rektifikation von NO/CH_4 zur Anreicherung der Isotope ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O und ^{18}O, Dissertation Universität Zürich (1966).

Oeschger H.: Low-level counting methods, Radioactive Dating,Proc.Symposium Athens (I.A.E.A. Vienna,1963).

Oeschger H., B.Alder, H.Loosli, C.C.Langway and A.Renaud: Radiocarbon Dating of Ice, Earth and Planetary Science Letters 1 (1966) 49.

Pearlstein S.: Analysis of (n,2n) Cross Sections for Medium and Heavy Mass Nuclei, Nucl.Sci.Eng. 23 (1965) 238.

Pearlstein S.: An Extended Table of Calculated (n,2n) Cross Sections, Nucl.Data A3, Nr.3 (1967) 327.

Pictet J.M.: Rayonnements neutroniques émis par une bombe H, Cours ABC de Brugg (1961).

Rama and M.Honda: Cosmic-Ray-Induced Radioactivity in Terrestrial Materials, J.Geophys.Res.66 (1961) 3533.

Rama (1963): Persönliche Mitteilung.

Rossi B.: Interpretation of Cosmic-Ray Phenomena, Rev.Mod.Phys. 20 (1948) 537.

Scholz T.: Untersuchung des Nulleffekts in Szintillationszählern und Zählrohren, Diplomarbeit, II.Phys. Institut, Heidelberg (1961).

Schopper E., E.Lohrmann und G.Mauck: Nukleonen in der Atmosphäre, Handbuch der Physik XLVI/2 (1967) 372.

Siegbahn K.: α-, β-, γ-Ray Spectroscopy (1965).

Sonntag C. und J.C.Vogel: Persönliche Mitteilung (1966).

Spernol A. und B.Denecke: Präzise Absolutmessung der Aktivität von Tritium II, Int.J.Appl.Rad.Isotopes 15 (1964) 195.

Subramanian A., S. Naranan, P.V.Ramanamurthy, A.B.Sahiar and S.Lal: Flux of Slow μ-Mesons and Protons Near the Geomagnetic Equator, Nuovo Cimento 7 (1958) 110.

Thomas H.C.,C.F.Griffin, W.E.Phillips and E.C.Davis: The L/K Capture Ratio and the Conversion Coefficient of the 14,4-keV Gamma Ray in the Decay of ^{57}Co, Bull.Am.Phys.Soc. II/7 (1962) 120.

De Vries H.L. and G.W.Barendsen: Radio-Carbon Dating by a Proportional Counter filled with Carbondioxide, Physica 19 (1953) 987.

De Vries H.L., Stuiver M. and I.Olsson: A Proportional Counter for Low level Counting with high Efficiency, Nucl.Instrum.Meth. 5 (1959) 111.

Wahlen M.: Proportionalzähler bei hohen Drucken, Lizentiatsarbeit Bern (1965).

Weller R.I., E.C. Anderson and J.L.Barker: Radioactive Contamination of Contemporary Lead, Nature 206 (1965) 1211.

Winsberg L.: The production of chlorine-39 in the lower atmosphere by cosmic radiation,Geochim.Cosmochim. Acta 9 (1956) 183.

Zartman R.E., G.J.Wasserburg and J.H.Reynolds: Helium, Argon and Carbon in Some Natural Gases,J.Geophys. Res. 66 (1961) 277.

Verdankungen

Herrn Prof.Dr. H.Oeschger und Herrn Prof.Dr. J.Geiss verdanke ich die Möglichkeit, diese Arbeit im Physikalischen Institut Bern durchzuführen. Dem Leiter dieser Dissertation, Herrn Prof.Dr. H.Oeschger, gilt mein besonderer Dank für die verständnisvolle Führung und dafür, dass er mir gestattet hat, die neue Apparatur sorgfältig aufzubauen und in umfangreichen Vorversuchen die Messungen vorzubereiten. Den Herren Prof.Dr. H.Oeschger, Prof. D.Lal und Dr. Rama verdanke ich viele Ratschläge und erste Anregungen. Auch der ganzen Gruppe bin ich zu grossem Dank verpflichtet: Herr J.Gautschi hat während einiger Monate bei den Vorversuchen mitgeholfen, die Herren Dr. S.Aegerter, M.Wahlen, Dr. B.Alder, U.Siegenthaler und Dr. B.Stauffer haben in vielen Diskussionen wertvolle Anregungen beigetragen; Frau T.Riesen hat mir alle administrativen Umtriebe abgenommen, die Herren G.Friedli, H.Steuri und P.Horrisberger haben die mechanischen Arbeiten sorgfältig durchgeführt, und die Herren E.Grendelmeier und R.Nagler haben den Aufbau und die Reparaturen der Elektronik übernommen.

Herr Prof.Dr. H. Labhart und Herr Dr. K.Schleich ermöglichten es mir, im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich während 5 Monaten die Abtrennungsarbeiten von Argon aus Erdgas durchzuführen. Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. W.Meier, der mir während dieser Tätigkeit unter Einschränkung der Arbeit an seiner eigenen Dissertation zur Seite stand. Den Herren Spalinger und Thueler danke ich für die zuvorkommende Unterstützung beim Betrieb der Apparaturen.

Meiner Frau danke ich für die tatkräftige Mithilfe beim Auswerten der vielen Spektren und für die ständige moralische Unterstützung.

In dankenswerter Weise sind folgende Messungen für mich durchgeführt worden:

- Herr Dr. O.Eugster hat massenspektrometrisch den Krypton-Gehalt der verwendeten Argon-Proben gemessen.

- Herr Dr. W.Kolb, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig, hat die Aktivitäten einiger wesentlicher Bleiproben gemessen, so dass die benötigte Abschirmung in bester Qualität angeschafft werden konnte.
- Herr F.Rudin, Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, hat massenspektrometrisch die genaue Zusammensetzung einiger Ar-Proben bestimmt.

Der Firma Selve & Co., Thun, danken wir für die in zuvorkommender Weise und äusserst sorgfältig durchgeführte Umschmelzung des Bleis für die Abschirmung.

Weiter sind folgende Schenkungen zu verdanken:
- Von der Firma Carba AG, Bern, haben wir die benötigten Mengen an flüssigem N_2 und 2 Gasbomben mit besonderem Argon erhalten.
- Herr Prof.Dr. J.R.Arnold, University of California, La Jolla und W.M.Deaton, Bureau of Mines, Amarillo, Texas, haben uns in 2 Gasbomben das benötigte Erdgas zur Verfügung gestellt.
- Herr Prof.Dr. E.Miescher hat uns 12 lt Vorbombenargon überlassen.
- Die Firma Philips, Eindhoven, hat uns eine Bombe Argon aus dem Jahre 1959 beschaffen können.
- Herr Prof.Dr. H.Labhart hat uns an ^{38}Ar angereichertes Argon zur Verfügung gestellt.

Die vorliegende Arbeit ist finanziell vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung getragen worden.

L e b e n s l a u f

Am 10. Juni 1936 wurde ich in Bern geboren. Von 1943 bis 1949 besuchte ich die Primar- und Sekundarschule in Belp und anschliessend das Progymnasium und die Literarschule des städtischen Gymnasiums Bern. 1955 bestand ich die Maturität Typus B. An der Universität Bern erwarb ich 1963 das Diplom für das höhere Lehramt in den Fächern Physik, Mathematik und Chemie. Als Assistent von Herrn Prof.Dr. H.Oeschger beschäftigte ich mich anschliessend vorwiegend mit der Messung von ^{14}C-Proben zur Datierung von grönländischem Eis. Von 1959 bis 1966/67 erteilte ich als Hilfslehrer am städtischen Gymnasium Bern in einigen Klassen Physikunterricht. Im Winter 1964/65 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. H.Oeschger mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation.